



**Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl
et de l'acier AISI 316L à haute température
(700-1300°C). Influence du mode d'introduction du
lanthane et du Cerium. Protection par des couches
d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse**

Samira El Messki

► **To cite this version:**

Samira El Messki. Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300°C). Influence du mode d'introduction du lanthane et du Cerium. Protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21765 . tel-00718195

HAL Id: tel-00718195

<https://theses.hal.science/tel-00718195>

Submitted on 16 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 1765

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°539

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie-Physique)

Par

Samira EL MESSKI

Diplômée d'Etudes Approfondies

**ETUDE DES MECANISMES D'OXYDATION DES ALLIAGES FECRAL ET
DE L'ACIER AISI 316L A HAUTE TEMPERATURE (700-1300°C).
INFLUENCE DU MODE D'INTRODUCTION DU LANTHANE ET DU
CERIUM. PROTECTION PAR DES COUCHES D'OXYDES THERMIQUES
CONTRE LA CORROSION AQUEUSE.**

Soutenue publiquement le 20 septembre 2007, devant la commission d'examen :

Prof. Jean-Pierre LARPIN Université de Bourgogne
Prof. Yves WOUTERS Université de Grenoble
Dr. Habilité Christophe RAPIN Université de Nancy 1
Dr. Djar OQUAB Université de Toulouse
Dr. Régis CUEFF Université d'Auvergne
Prof. Henri BUSCAIL Université d'Auvergne

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux (LVEEM) à l'IUT de chimie du Puy en Velay.

Je souhaite tout d'abord remercier et exprimer ma vive reconnaissance à mon Directeur de thèse et Directeur du laboratoire Monsieur le Professeur Henri Buscail pour m'avoir accueilli et pour m'avoir transmis sa passion pour la recherche. Je le remercie de m'avoir laissé conduire ce projet avec une grande autonomie tout en me faisant partager son expérience.

Je remercie Monsieur Jean Pierre Larpin Professeur à l'institut Carnot de Bourgogne, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et le présider.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Yves Wouters, Professeur à l'université de Grenoble et à Monsieur Christophe Rapin Maître de Conférences Habilité à l'université de Nancy 1, pour avoir accepté de porter la critique sur ce travail en tant que rapporteurs.

C'est à double titre que je tiens à remercier Monsieur Djar Oquab, Ingénieur de recherche au CIRIMAT à l'ENSIACET de Toulouse, tout d'abord pour avoir accepté de siéger parmi les membres de jury et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe pour un post-doc d'un an.

Je remercie vivement Régis Cueff pour avoir co-encadrer cette thèse. Je lui suis très reconnaissante pour la rigueur avec laquelle il a analysé mes travaux. Ses conseils et son écoute ont grandement contribué à ce que cette étude constitue un ensemble riche et cohérent.

Je remercie également Claudie Josse pour nous avoir accueilli et nous accorder du temps pour faire des analyses MEB-EDS au service caractérisation de l'ICB de Dijon.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Sébastien Perrier, Christophe Issartel pour le temps qu'ils ont consacré à me former sur les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

J'adresse mes sincères remerciements à Frédéric Riffard et Christophe Issartel pour leur disponibilité, leur bonne humeur quotidienne, les nombreux moments studieux et parfois moins studieux que nous avons partagé.

Je tiens également à remercier Nouredine Karimi, Rachid Lyazghi, Jean Pierre Defour, Isabelle Vitry, Thibault Vitry, Olivier Poble, Pierre Pailler pour leur soutien et leur disponibilité.

Je remercie chaleureusement ma mère, mes grands-parents, mes sœurs et mon frère pour les encouragements qui m'apportent quotidiennement et qui me permettent d'avoir toujours envie d'avancer.

Il me reste à remercier mon fiancé, Yassine, pour sa compréhension, la patience et la confiance qu'il me témoigne depuis notre rencontre.

Table des matières

	Pages
Introduction	1
Chapitre A : Synthèse bibliographique	4
A.1. L'oxydation à Hautes températures	4
A.1.1 Principe.	4
A.1.2. Facteurs d'influence sur l'oxydation.	6
A.2. Les alliages alumino-formeurs Fe-Cr-Al.	8
A.2.1. Cas général.	8
A2.2. Influence des éléments réactifs (yttrium, cérium, lanthane)	10
A.3. Corrosion Aqueuse des FeCrAl	17
A.4. Les aciers chromino-formeurs.	19
A.4.1. Mécanismes de croissance des FeCrNi.	19
A.4.2.Oxydation de l'acier AISI 304	21
A.4.3.Oxydation haute température de l'acier AISI 316 L	22
A.5. Corrosion Aqueuse du 316L	23
A.5.1. Utilisation du 316L comme biomatériaux	23
A.5.2. Influence de l'état de surface	23
A.5.3. Corrosion aqueuse du 316L	24
Chapitre B : Matériaux et Techniques expérimentales	25
B.1. Matériaux étudiés	25
B.2. Préparation des échantillons	26
B.3. Traitements de surface	26
a) Dépôt sol gel	26
b) Traitement thermique du dépôt (recuit sous argon)	27
B.4. Essais d'oxydation :	27
a) Oxydation isotherme	27
b) Oxydation cyclique	28
B.5. La diffraction des rayons X (DRX).	29
a) Configuration classique	29
b) Texture.	29
c) Configuration d'analyse DRX <i>in situ</i> à haute température	29
d) Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).	30

B.6. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS).	32
a- Préparation des échantillons	32
b- Principe	32
B.7. Corrosion aqueuse :	33
B.7.1. - Comportement anodique des aciers inoxydables en milieu acide	33
B.7.2. - Corrosion en milieu aqueux en présence d'ions chlorure - Corrosion par Piqûres	34

Première partie : Oxydation à haute température des FeCrAl

Chapitre C1 : Etude Cinétique FeCrAl	38
C1-1 Oxydation isotherme	38
C1-1-1 Oxydation isotherme à 1100°C	38
C1-1-2 Oxydation isotherme à 1200°C	39
C1-1-3 Oxydation isotherme à 1300°C	40
C1-2 Oxydation cyclique des FeCrAl	41
C1-2-1 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1100°C	41
C1-2-2 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1200°C	42
C1-2-3 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1300°C	43
Chapitre D1 : DRX sur les FeCrAl	44
D1.1 DRX <i>in situ</i> sur les aciers FeCrAl à 1100°C	44
a) DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl- modèle	44
b) DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl-Ce,La	45
c) DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl- La	46
d) DRX <i>in situ</i> sur le Gilphal	47
e) DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium	48
f) DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane	49
D1.2. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1100°C.	50
D1.3. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1200°C.	51
D1.4. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1300°C.	52
D1.5. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1100°C.	53

D1.6. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1200°C.	54
D1.7. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1300°C.	55
Chapitre E1 : Résultats expérimentaux FeCrAl MEB- EDS	56
E1-1) Morphologie de la surface des couches d'oxyde	56
a) FeCrAl-modèle oxydé à 1100, 1200, 1300°C	56
b) FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C	56
c) Alliage FeCrAl-La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C	57
d) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C.	60
e) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, oxydé à 1100, 1200, 1300°C	63
f) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, oxydé à 1100, 1200, 1300°C	67
E1-2) Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde	71
a) Alliage FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200, 1300°C	71
b) Alliage FeCrAl-La oxydé à 1200 et 1300°C (coupes transversales)	74
c) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C (coupes transversales)	77
d) FeCrAl modèle, FeCrAl avec dépôt sol-gel de lanthane et FeCrAl avec dépôt sol-gel de cérium, oxydé à 1100, 1200, 1300°C (coupes transversales).	80
E1-3) Morphologie des Fractographies des couches d'oxyde	80
a) Alliage FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200, 1300°C (fractographies)	80
b) Alliage FeCrAl- La ; oxydé à 1100, 1200 et 1300°C (fractographies)	82
c) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C (fractographies)	84
d) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, oxydé à 1100, 1200°C (fractographies)	85
e) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, oxydé à 1100 et 1200 °C (fractographies).	87
E1-4) Oxydation CYCLIQUE des FeCrAl	89
E1-4-1) Morphologie de la face externe des couches d'oxyde	89
E1-4-2) Morphologie de coupes transversales des couches d'oxyde	100
Chapitre F1 : Discussion FeCrAl	107
F1.1. Aspect Cinétique – oxydation des alliages FeCrAl (entre 1100 et 1300°C.)	107
F1.2. Mode de croissance sur les alliages (FeCrAl modèle, FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La ; Gilphal et dépôts sol-gel)	112
F1.3. Adhérence des couches d'alumine – Cyclage Thermique	

(FeCrAl modèle, FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La ; Gilphal et dépôts sol-gel)	119
Chapitre G1 : Conclusions FeCrAl	121
<u>Deuxième partie : Oxydation à haute température des AISI 316L et 304</u>	
Chapitre C2 : Etude cinétique AISI 316L	122
C2.1. Résultats cinétiques de l'Oxydation isotherme AISI 316L et AISI 304	122
C2.1.1. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 700°C	122
C2.1.2. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 800°C	123
C2.1.3. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 900°C	124
C2.1.4. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 1000°C	125
C2.2. Résultats cinétiques de l'oxydation cyclique de l'acier AISI 316L	126
Chapitre D2 : Analyses DRX - AISI 316L	127
D2. 1. Analyse par DRX <i>in situ</i> lors de l'oxydation de l'acier AISI 316L	127
D2.1.1. Analyse <i>in situ</i> par DRX de l'AISI 316L à 700°C durant 30 heures	127
D2.1.2. Analyse <i>in situ</i> par DRX de l'AISI 316L à 800°C durant 30 heures	128
D2.1.3. Analyse <i>in situ</i> par DRX de l'AISI 316L à 900°C durant 30 heures	130
D2.1.4. Analyse <i>in situ</i> par DRX de l'AISI 316L à 1000°C durant 30 heures	131
D2. 2. Analyses par DRX sur l'AISI 316L, après 125 heures d'oxydation isotherme entre 700 et 1000°C	132
D2.3. Analyses par DRX sur l'AISI 316L, après 1000 heures d'oxydation cyclique	133
Chapitre E2 : Analyses MEB-EDS AISI 316L	135
E2.1. Nature et morphologie des couches - Oxydation isotherme AISI 316L et AISI 304 (à 700°C)	135
E2.1.1. Morphologie de la surface des couches d'oxyde	135
E2.1.2. Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde (700-1000°C)	141
E2.2 Cyclage thermique: Morphologie et composition des couches d'oxyde après l'oxydation cyclique de l'acier AISI 316L	148
E2.2.1 Morphologie de la surface des couches d'oxyde	148
E2.2.2. Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde "après cyclage" (entre 700 et 1000°C).	152

Chapitre F2 : Discussion AISI 316L	159
F2.1. Oxydation isotherme de l'acier AISI 316L	159
a) Résultats cinétiques en oxydation isotherme:	159
b) Evolution de la structure des couches en fonction de la température d'oxydation isotherme.	161
F2.2. Oxydation cyclique de l'acier AISI 316L	164
a) Cinétique	164
b) Nature des particules de couche décollées lors du cyclage.	164
c) Evolution de la structure des couches en fonction de la température de cyclage	165
F2.3. Répartition du molybdène et du silicium en fonction de la température.	165
F2.4. Mécanisme proposé pour l'action du silicium	166
F2.5. Influence de la teneur en Silicium	166
F2.6. Rôle joué par le MOLYBDENE	167
F2.7. Adhérences des couches d'oxyde sur l'acier AISI 316L	168
Chapitre G2 : Conclusion AISI 316L	169

Troisième Partie: Corrosion aqueuse

I) Introduction	170
II) Rappel du mode opératoire	170
III) Résultats expérimentaux	171
IV) Discussion	177
IV-1) Corrosion Aqueuse des FeCrAl	177
IV-2) Corrosion Aqueuse de l'acier AISI 316L	180
V) Conclusions	182
CONCLUSION GENERALE	184
PERSPECTIVES	187
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	188

Introduction

INTRODUCTION

Le besoin industriel d'alliage travaillant à haute température et dans des conditions agressives est de plus en plus important et a orienté les métallurgistes vers le développement d'alliages nouveaux résistant à l'oxydation, en d'autres termes, des alliages susceptibles de développer une couche protectrice.

Plusieurs travaux ont montré que les couches d'oxyde comme SiO_2 , Cr_2O_3 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assurent un rôle protecteur satisfaisant. La protection basée sur la formation d'une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est en principe la plus performante.

Par ailleurs, certains aciers inoxydables sont aussi utilisés ou pressentis pour des utilisations dans le corps humain. Les matériaux pour applications biomédicales, ou **biomatériaux**, doivent à la fois posséder des propriétés **mécaniques**, **tribologiques** et de résistance à la corrosion. Les broches, prothèses osseuses et instruments chirurgicaux doivent montrer une durée de vie aussi longue que possible dans le milieu corrosif qu'est le plasma sanguin.

Une des solutions qui permet de protéger l'acier contre la corrosion saline est de générer à sa surface une couche de pré-oxydation à plus ou moins haute température. Les travaux déjà publiés concernent un domaine de température généralement situé en dessous de 700°C pour les aciers austénitiques formeurs de **chromine** de type **AISI 316L**. Un certain nombre d'études sur les aciers ferritiques (FeCrAl) a été réalisé dans une gamme de température plus élevée ($900\text{-}1400^\circ\text{C}$).

Le critère de choix des conditions de pré-oxydation porte essentiellement sur les **propriétés d'adhérence et de barrière de diffusion** des couches d'oxyde. Il faut alors trouver les conditions thermodynamiques, les compositions d'alliages et les traitements de surface qui assurent une bonne protection contre la corrosion aqueuse. En effet, dans ce type de milieu, le danger vient de la possibilité de **corrosion par piqûres**. La couche protectrice ne doit donc alors présenter **ni décollement, ni fissure**.

Pour améliorer les qualités protectrices des couches d'alumine développées sur des alliages FeCrAl plusieurs études se sont intéressées à leur cinétique d'oxydation et à comprendre leur

mécanisme de croissance ; surtout au problème majeur, leur faible adhérence au substrat. En effet, dans des conditions cycliques et quand la vitesse de refroidissement est relativement brutale la couche d'alumine présente des fissures et un écaillage important limitant son rôle protecteur.

En ce qui concerne l'adhérence des couches d'alumine, celle-ci est faible car la couche en cours de croissance est soumise à des contraintes de croissance généralement faibles au cours de l'oxydation en conditions isothermes. A l'occasion de cycles thermiques, et en raison de la grande différence des coefficients de dilatation de l'oxyde et de l'alliage, des contraintes thermiques sont créées ce qui entraîne des fissures et l'écaillage de l'oxyde. Ceci provoque évidemment la mise à nu de l'alliage et par suite sa détérioration. De nombreuses études ont été développées pour améliorer l'adhérence de la couche d'alumine sur les alliages FeCrAl, soit par traitement thermique soit le plus souvent par **additions d'éléments actifs**. Dans notre cas une attention toute particulière sera portée sur les éléments **cérium, lanthane et zirconium** en tant qu'éléments d'alliage ou déposés en surface. Dans cette étude nous nous intéresserons surtout aussi à l'effet des éléments **cérium-lanthane, et zirconium** sur l'adhérence de la couche d'alumine à haute température (1100°C- 1300°C).

L'objectif de ce travail est de déterminer les mécanismes d'oxydation permettant de prévoir les conditions optimales d'obtention des couches d'oxyde thermiques protectrices sur les aciers de type FeCrAl et AISI 316L.

Dans un deuxième temps, les tests de corrosion électrochimique permettront de tester le caractère protecteur des couches d'oxyde sélectionnées. Un complément d'étude sera alors effectué en ce qui concerne l'influence du polissage initial du substrat métallique sur la résistance à la corrosion électrochimique des substrats métalliques pré-oxydés ou non.

Ce travail se présente en plusieurs chapitres :

Le chapitre A présentera une **revue bibliographique** sur les différents modèles proposés en corrosion à haute température sur les aciers de type **FeCrAl et AISI 316L**. Une étude bibliographique a aussi été réalisée dans le domaine de la corrosion aqueuse sur les aciers de type FeCrAl et AISI 316L.

Le chapitre B présentera les différentes **techniques analytiques** utilisées.

La première partie renferme les **résultats** obtenus sur les alliages **FeCrAl** dans les chapitres :

- C1 (Cinétique)
- D1 (DRX)
- E1 (MEB-EDS)

Le chapitre F1 discutera les résultats expérimentaux obtenus sur les aciers **FeCrAl** à 1100, 1200, 1300°C. Les aciers testés lors de cette étude sont les suivants : un FeCrAl modèle, un FeCrAl-La, un FeCrAl-(Ce, La), le Gilphal 135 (avec Y-Zr). Des résultats seront aussi présentés en ce qui concerne le FeCrAl modèle recouvert de dépôts sol-gels contenant les éléments **cérium ou lanthane** (les **dépôts sont recuits sous argon**). L'étude portera sur la cinétique de croissance et sur la microstructure de la couche d'alumine en oxydation isotherme, ainsi que sur son adhérence en **oxydation cyclique**.

La deuxième partie comporte les **chapitres** présentant les **résultats sur l'acier AISI 316L** :

- C2 (cinétique)
- D2 (DRX)
- E2 (MEB-EDS)

Le chapitre F2 discutera les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'acier **AISI 316L** à **700, 800, 900 et 1000°C**. Il sera alors question d'étudier les mécanismes d'oxydation de cet acier. Nous allons aussi rechercher la température optimale qui permette d'obtenir une couche d'oxyde compacte, adhérente et contenant si possible des oxydes protecteurs contre la corrosion aqueuse.

Le troisième partie présentera l'étude en **corrosion aqueuse** effectuée sur les différents aciers (AISI 316L et FeCrAl) pré-oxydés ou non. Un accent particulier sera porté sur l'influence du polissage initial et sur l'effet de la pre-oxydation.

Chapitre A

Synthèse Bibliographique

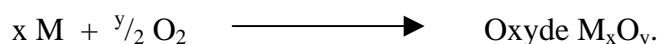
Chapitre A

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A.1. L'oxydation à Haute température

A.1.1 Principe.

L'oxydation est la réaction que nous attribuons à la mise en contact d'un métal M avec un gaz oxydant. Les analyses effectuées sur nos alliages sont faites à l'air ambiant, aussi l'élément oxydant qui intervient est l'oxygène. Cela implique donc la formation d'oxydes à la surface de l'alliage.



Si la vitesse d'oxydation est faible à température ordinaire (25°C), elle devient importante pour des températures supérieures à 500°C.

Les oxydes formés diffèrent suivant les constituants présents dans l'alliage. Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue complémentaires : la cinétique hétérogène et la thermodynamique. D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant l'alliage sera celui qui se forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique logarithmique, linéaire, parabolique ou mixte.

Par contre les lois de la thermodynamique indiquent que ce devrait être le plus stable qui subsiste. Les diagrammes d'ELLINGHAM ($\Delta G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter un pronostic thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former.

La couche d'oxyde joue alors le rôle de barrière de diffusion entre la matrice métallique et l'oxygène de l'air. Cette barrière ne peut pas stopper totalement l'action oxydante, car les éléments de l'alliage ou l'oxygène peuvent diffuser, sous forme ionique, au travers de cette couche plus ou moins protectrice. La formation de la couche d'oxyde sur un alliage a été schématisée par Kofstad (figure A-1) [Kofstad 1988].

La formation d'une couche d'oxyde va définir la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage. La couche sera protectrice si elle est fine, adhérente et si elle constitue une barrière à la diffusion des atomes, des molécules ou des ions, donc caractérisée par une lente vitesse de croissance [Berthier 1996 ; Messaoudi 1998].

La caractérisation de la couche d'oxyde est alors essentielle :

- Son épaisseur est déjà significative de l'oxydation de l'échantillon et est directement en relation avec la prise de masse.
- Son caractère continu devrait limiter le phénomène d'oxydation.
- La couche peut être parfois sujette à une certaine porosité ou de nombreuses fissures.
- La coalescence des lacunes ou des impuretés à l'interface oxyde/métal peut entraîner une mauvaise adhérence de la couche.
- La nature des oxydes formés joue aussi un rôle très important.

Le problème d'adhérence entre la couche et le métal est à l'origine de l'effet néfaste de l'oxydation car un décollement de celle-ci remet la matrice métallique en contact direct avec l'oxygène et provoque une surconsommation de l'alliage. Une nouvelle oxydation peut appauvrir l'alliage en élément sollicité pour former la couche (par exemple : le chrome formant la chromine).

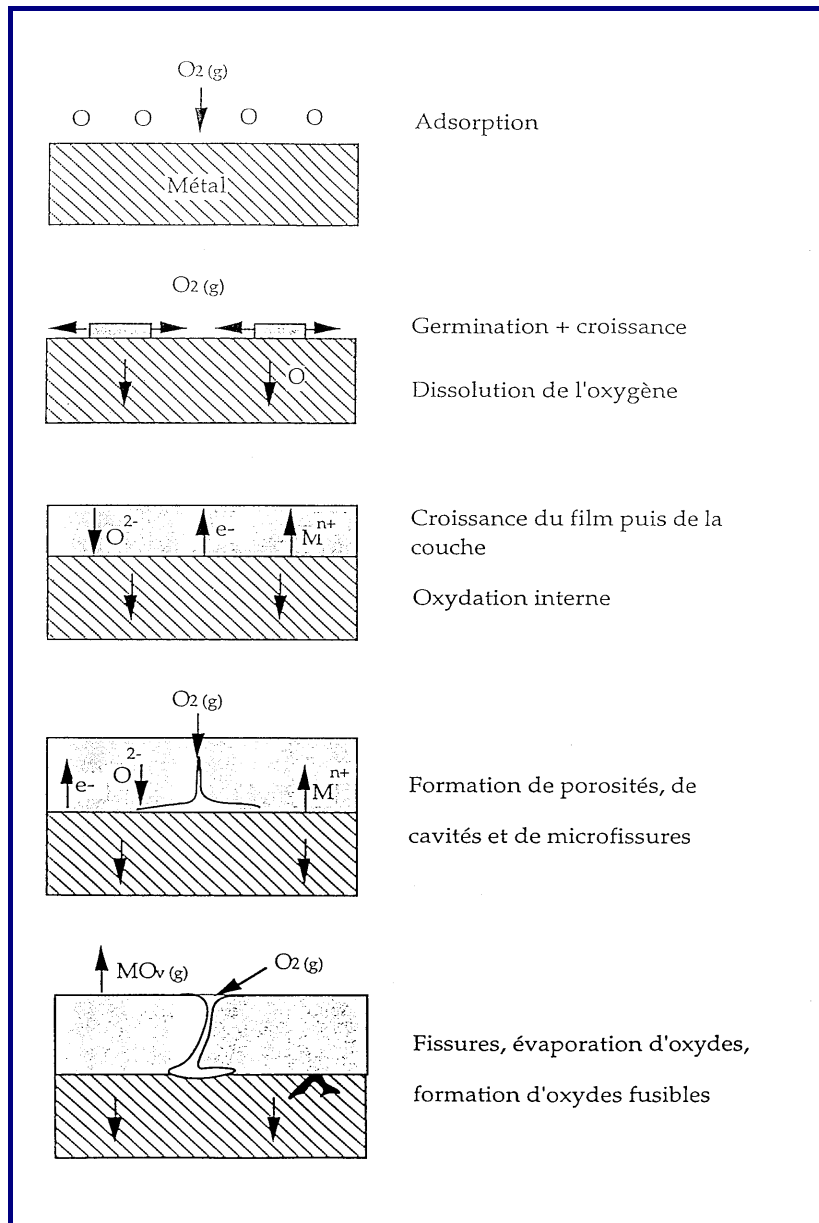


Figure A-1. Schématisation, selon Kofstad, de la réaction Métal-oxygène [Kofstad88].

A.1.2. Facteurs d'influence sur l'oxydation.

L'oxydation d'un acier est dépendante des trois paramètres : l'environnement extérieur, la composition de l'alliage et le mode de croissance de la couche protectrice.

A.1.2.1. Les paramètres extérieurs.

Les conditions d'utilisation d'un métal font qu'il est instable sous l'effet du gaz environnant. Il va réagir, suivant la composition du gaz et les conditions de réaction, pour former des oxydes, des sulfures, carbures, nitrures ou encore des composés mixtes de réaction. Nous nous intéresserons surtout à l'action de l'oxygène ; les facteurs pris en compte seront principalement la température, la pression partielle d'oxygène et le temps. D'autres paramètres peuvent être pris en considération comme le taux d'humidité de l'air, la pression partielle d'azote, l'état de surface (polissage).

A.1.2.2. Le mode de croissance de la couche.

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège du gaz ambiant. Le phénomène d'oxydation se poursuit alors par diffusion suivant la théorie de WAGNER [Wagner 1952].

C'est une diffusion interne quand l'oxygène diffuse de l'extérieur vers le métal et une diffusion externe quand c'est un cation métallique de l'alliage qui diffuse vers l'interface externe. La diffusion peut se produire via des sites interstitiels, des lacunes et les joints de grains d'oxyde. Suivant l'alliage étudié, nous pouvons rencontrer une diffusion externe, interne ou mixte.

Plusieurs autres phénomènes peuvent aussi être considérés pour la compréhension du mécanisme de croissance de la couche : les contraintes de croissance ou thermiques, la formation des couches multiples, la formation des composés volatils...

A.1.2.3. La composition du métal ou de l'alliage.

La connaissance de la composition du substrat métallique est primordiale pour définir son mode d'oxydation. La chromine et l'alumine sont les oxydes les plus protecteurs contre la corrosion à haute température. Ils se forment à la surface des échantillons grâce à une réserve de l'élément constitutif de la couche au sein du substrat. Il existe des alliages chromino-formeurs (M-Cr-Ni ou M-Cr avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Cr_2O_3 et des

alliages alumino-formeurs (M-Cr-Al ou M-Al avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Al_2O_3 . Les deux types d'alliage ont été étudiés dans ce travail.

La composition de l'acier permet d'envisager thermodynamiquement l'oxyde susceptible de se former. Toutefois, les impuretés peuvent jouer un rôle sur la cinétique d'oxydation en favorisant la formation d'un oxyde différent.

Remarque : Nous pouvons aussi rencontrer un problème d'homogénéité dans l'acier. Celui-ci peut être à l'origine de variations dans les résultats obtenus sur deux échantillons étudiés sous les mêmes conditions d'oxydation.

A.2. Les alliages alumino-formeurs Fe-Cr-Al.

A.2.1. Cas général.

Les alliages FeCrAl ont une matrice composée de fer et de deux éléments d'alliage principaux : le chrome et l'aluminium. L'importance des alliages Fe-Cr-Al est apparue avec le développement du Kanthal en vue de résister aux hautes températures. Il existe dans l'industrie les Kanthal A1, AF, APM, APMT qui se différencient par les éléments mineurs qu'ils renferment [Cueff 2003 ; Cueff 2004 ; Cueff 2006]. Ces aciers se recouvrent d'une couche fine et très protectrice d'alumine Al_2O_3 lors de leur oxydation. Une couche est protectrice si elle est continue, adhérente et caractérisée par une vitesse de croissance faible. Elle permet d'utiliser l'alliage à très haute température.

La principale variété polymorphique d'alumine qui se forme au-dessus de 1000°C est l'alumine α . C'est à elle que sont attribuées les propriétés les plus protectrices. Toutefois, nous pouvons aussi trouver, dans une gamme plus basse en températures, des alumines de transition et notamment γ ou θ - Al_2O_3 [Messaoudi 1998 ; Kolarik 2001 ; Cueff 2003]. Selon Jedlinski, la transition de phase des alumines γ , δ et θ en alumine α est à l'origine de fissures dans la couche [Jedlinski 1993].

L'**effet du chrome** est lui, expliqué par Prescott et Graham [Prescott 1992]. Il est ajouté à l'alliage pour empêcher la formation d'oxydes de fer. Par contre, l'ion Al^{3+} est plus mobile que l'ion Cr^{3+} , c'est donc l'alumine qui sera toujours formée en priorité. Dans les **étapes**

initiales, il y a **oxydation du chrome et du fer** qui se retrouvent principalement à l'interface interne [Engkvist 2004 et Hou 2004] (Figure A-2). Cet effet du chrome a fait l'objet des travaux de Zhang [Zhang 2006] qui montre qu'à 1000°C sous 1 atmosphère d'oxygène les alliages Fe-10Al développent initialement une couche d'alumine Al_2O_3 mais qu'elle est remplacée rapidement par une couche feuilletée contenant des oxydes de fer et l'aluminium avec en plus un grand nombre de nodules d'oxyde de fer. Quand on ajoute l'élément chrome à l'alliage de départ on observe l'effet du troisième élément dont l'oxyde possède une stabilité thermodynamique intermédiaire entre les deux autres oxydes. Un alliage de type Fe-10Cr-10Al forme alors une couche externe d'alumine exempte de nodules d'oxyde de fer. Par contre le chrome n'empêche pas l'oxydation interne de l'aluminium dans l'alliage.

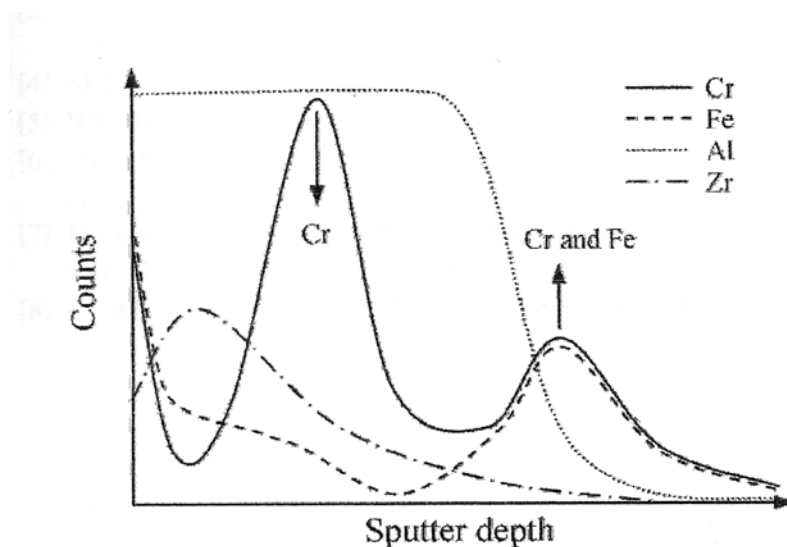


Figure A-2: Schéma montrant que dans l'étape initiale, il y a oxydation du chrome et du fer qui se retrouvent principalement à l'interface interne [Engkvist 2004].

De plus, le **chrome stabilise la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** aux dépens de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous commencerons donc par former des couches d'alumine α sur les alliages Fe-Cr-Al à des températures plus basses (dès 800°C) [Tomaszewicz 1978]. Cette dernière théorie est appuyée par Wood [Wood 1981], lequel ajoute que le chrome limite la solubilité et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Selon Prescott, le chrome permet de diminuer le seuil de concentration en aluminium nécessaire à l'établissement de la couche continue d'alumine sur les alliages Fe-Cr-Al, tout en améliorant les propriétés mécaniques de ces alliages [Prescott 1992]. La formation de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par diffusion cationique externe serait donc favorisée.

Toutefois, le mécanisme de croissance de la couche est encore mal identifié. Il semblerait que les partisans de la diffusion externe de Al^{3+} , comme Messaoudi ou encore Czyska-Filemonowicz [Messaoudi 1998 ; Czyska-Filemonowicz 1997], soient en contradiction avec ceux qui privilégient la diffusion interne de l'oxygène [Pint 1993] ou encore une diffusion mixte qui conduirait à l'apparition de la structure convolutive de la couche d'oxyde [Liu 2000 ; Chevalier 2004 ; Chevalier 2006]. Un schéma proposé par Pint [Pint 1995] illustre les différents modes conduisant à une surface d'oxyde ridée (figure A-3). Des analyses, effectuées en alternant abrasion ionique et RHEED, ont montré que la **période transitoire** observée sur les courbes de prise de masse correspond au temps nécessaire à la **transformation de la partie interne de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** . La transition de phase qui débute à l'interface interne est provoquée par la diffusion externe des cations [Buscail (1997-1) ; Buscail (1997-2)] .

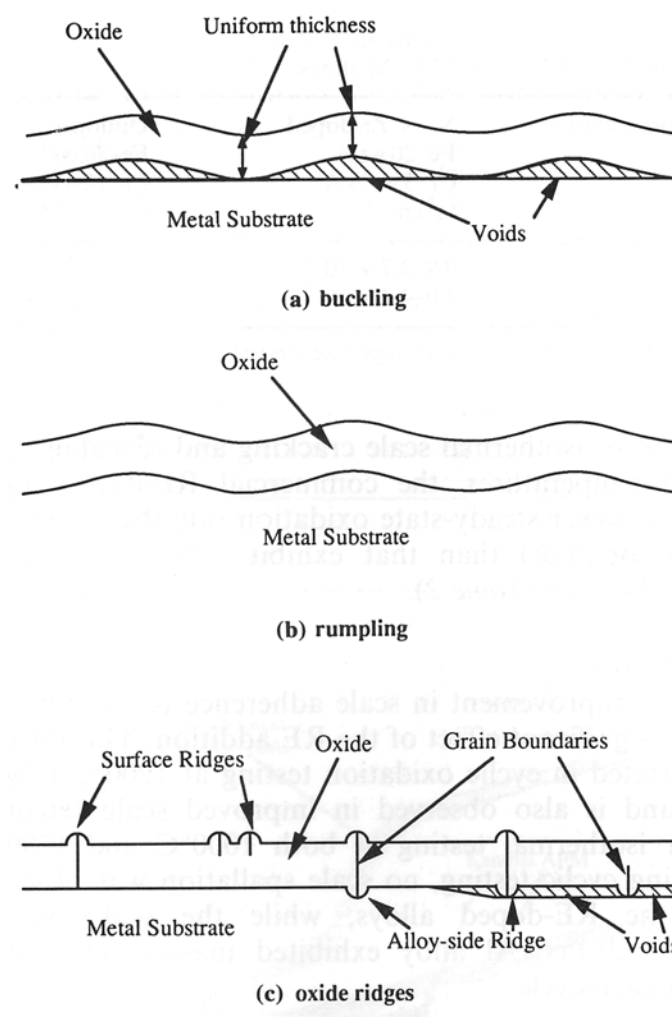


Figure A-3 : Schéma proposé par Pint illustrant les différents modes conduisant à une surface d'oxyde ridée [Pint 1995].

A2.2. Influence des éléments réactifs (yttrium, cérium, lanthane)

A2.2.1. Effets généralement rencontrés

Un des problèmes majeurs concernant ce type d'acier est de garder la couche d'alumine adhérente au substrat. L'introduction d'éléments réactifs a été proposée par de très nombreux auteurs afin de limiter les fissures et les décollements des couches [Rhys-Jones 1987 ; Allam 1978 ; Strawbridge 1994 ; Turker 1995]. Ces éléments peuvent être introduits de plusieurs façons : en tant qu'éléments d'alliage [Przybylski 1989 ; Stringer 1989 ; Hou 1993 ; Tolpygo 2000], par dépôt superficiel [Chevalier 1997 ; Roure 1994] ou encore par implantation ionique [Bennet 1985 ; Haanappel 1988 ; Pérez 2000]. Wood [Wood 1981] et plus récemment Chevalier [Chevalier 2007] ont répertorié la plupart des conclusions obtenues sur les travaux en relation avec l'effet d'un élément réactif sur l'oxydation des aciers à haute température. Ces éléments réactifs sont généralement des métaux réfractaires ou encore des terres rares dont nous observons les effets sur la cinétique. Le plus étudié est l'yttrium. Il semble que l'effet soit positif dans la majorité des cas, hormis peut-être dans le cas de l'implantation ionique, [Quadackers 1991]) mais expliqué de façon différente par les auteurs.

Francis et Antill [Francis 1968 ; Antill 1967] expliquent que l'élément réactif augmente la plasticité de la couche et/ou augmente son adhérence. Pfeiffer montre plutôt qu'il se forme une couche intermédiaire entre la couche d'oxyde et l'alliage, ce qui atténue alors l'action destructrice du choc thermique [Pfeiffer 1957]. Cette hypothèse fait appel à la notion de **“joints de grains”** le long desquels la **ségrégation d'un “élément réactif”** est possible. Certains auteurs [Turker 1995] considèrent que le dopage de la couche d'alumine par l'yttrium bloquerait le transport de l'aluminium aux joints de grains de la couche et l'appauvrissement de l'alliage s'en trouverait réduit (figure A-4). Ce blocage diminuerait l'accumulation de contraintes de compression générées par la formation de celle-ci dans la couche déjà présente.

Stringer pense que les particules d'oxyde formées dans l'alliage par diffusion interne d'oxygène agissent comme des puits de lacunes cationiques (ce qui empêche alors l'accumulation de ces lacunes à l'interface oxyde/alliage) et jouent un rôle bénéfique sur l'adhérence de la couche [Stringer 1966].

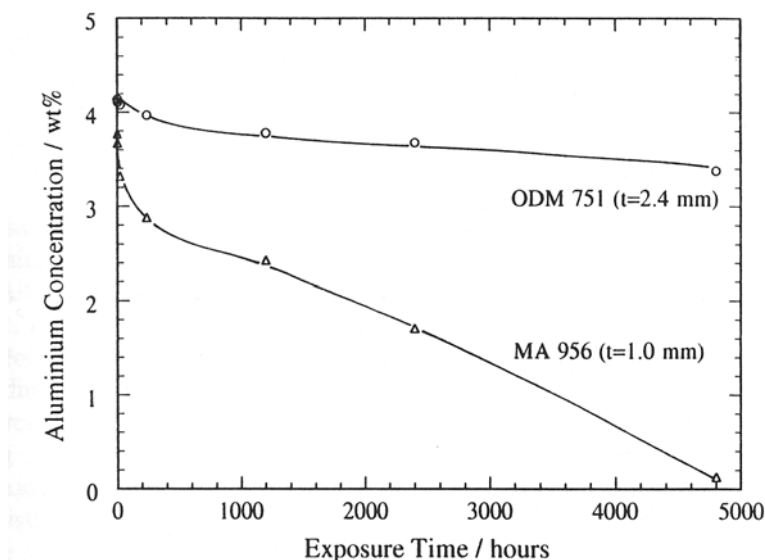


Figure A-4 : analyses EPMA illustrant l'appauvrissement en aluminium plus rapide de l'alliage MA 956 par rapport à l'ODM 751 contenant de particule riches en yttrium, après oxydation à 1200°C [Turker 1995].

Une théorie selon laquelle les éléments réactifs permettent l'ancrage de la couche est avancée par Lustman [Lustman 1950]. Les irrégularités d'interface distribuent les contraintes mécaniques et préviennent les fissurations, en favorisant donc l'adhérence de la couche. Mc.Donald a introduit la notion de complexes qui augmentent la force d'adhésion entre la couche et l'alliage avec des liaisons chimiques plus fortes [Mc.Donald 1965]. Ramanarayanan et ses collaborateurs suggèrent que la présence d'yttrium est à l'origine de la formation d'une couche à grains fins [Ramanarayanan 1988]. Ce serait toujours la diminution de la vitesse de migration des ions aluminium aux joints de grains qui serait à l'origine de cette finesse. Cette variation de taille des grains induirait alors le développement d'une couche d'alumine colonnaire dont la morphologie favoriserait l'augmentation de l'adhérence de la couche au substrat.

Pint associe même la croissance **colonnaire** à un processus de **diffusion unique** et non mixte [Pint 1995]. Ses travaux ont été réalisés pour déterminer la nature des mécanismes de transport durant l'oxydation. En utilisant un marquage isotopique avec l'oxygène ^{18}O , il met en évidence un changement de mécanisme du transport de matière directement lié au dopage de l'alumine par l'**yttrium** ou le **zirconium** que l'on retrouve à la surface de la couche d'oxyde formée à 1200°C. On passerait alors, avec l'introduction d'yttrium, d'un mécanisme de diffusion mixte des ions Al^{3+} et O^{2-} , à un transport majoritairement assuré par diffusion interne de l'oxygène. L'élément actif serait alors directement responsable de ce mécanisme en

bloquant la diffusion de l'aluminium aux joints de grains. Cette interprétation serait aussi vérifiée par Mennicke [Mennicke 2000].

En contradiction avec ces travaux, Stringer explique à l'aide de marqueurs inertes que la présence d'éléments actifs ne modifie pas les mécanismes de croissance des couches d'alumine α [Stringer 1989]. Young a même publié des résultats montrant une croissance de l'alumine par diffusion externe d' Al^{3+} sur un substrat $\beta\text{-NiAl}$ dopé avec de l'yttrium. Ce changement de mécanisme est attribué au changement de phases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Young 1986].

Il est très difficile de privilégier une des explications par rapport à une autre car bien souvent des éléments mineurs de l'alliage viennent interférer avec l'élément réactif ou parce que les conditions de réactions ne sont jamais totalement identiques (humidité de l'air, pression d'oxygène, substrat initial, mode d'introduction de l'élément réactif...).

A2.2.2. Effets du Lanthane :

Hiramatsu a réalisé une étude sur l'effet du lanthane sur le développement des couches d'oxyde formées sur des feuilles de Fe-20Cr-5Al à 1150°C [Hiramatsu 1999]. L'addition de lanthane permet de repousser le temps d'apparition du début d'oxydation catastrophique « breakaway » de 24 h jusqu'à 400 heures. Le processus d'oxydation se déroule en trois temps. Pendant la première étape, une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forme et s'épaissit au cours du temps jusqu'à ce que le substrat soit suffisamment appauvri en aluminium pour qu'une couche d'oxyde de chrome se forme à l'interface couche-alliage. Cette dernière croît à une vitesse relativement faible jusqu'à ce que l'oxydation catastrophique se manifeste. L'intérêt principal de ce travail est d'avoir analysé par microscopie électronique à transmission (MET) la coupe transversale de la couche formée sur l'alliage contenant le lanthane après une durée d'exposition qui correspond à la deuxième étape du processus, avant le « breakaway ». A ce moment là, la couche est composée de trois sous-couches. La sous-couche la plus externe est constituée de grains équiaxes de Al_2O_3 . La couche intermédiaire et la couche interne se composent respectivement de grains colonnaires de Al_2O_3 et de grains équiaxes de Cr_2O_3 . De nombreux vides sont observés aux joints de grains de l'oxyde. La **ségrégation du lanthane** est observée aux **joints de grains** de l'oxyde et sa concentration augmente en direction de la partie la plus externe de la couche. Ces résultats sont en accord

avec le modèle de ségrégation dynamique "Dynamic Segregation Theory" qui est évoqué dans le cas de la croissance des couches d'alumine (figure A-5) [Pint 1996].

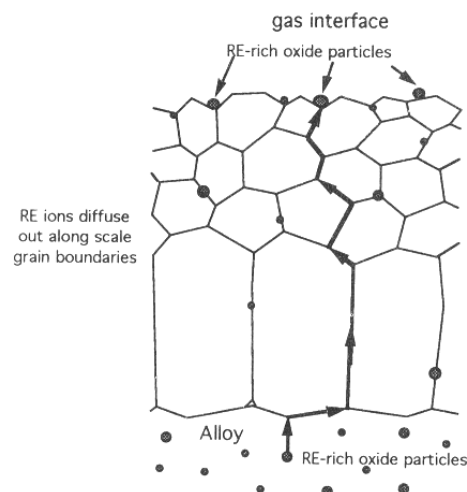


Figure A-5 : Schéma montrant la diffusion externe des éléments actifs, à partir de l'interface interne, le long des joints de grains de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation à haute température – blocage de la diffusion cationique [Pint 1996].

Dans certains cas, les métallurgistes ajoutent à la composition de l'acier un mélange de lanthane et de cérium (**mischmetal**). Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al, un ajout de 0.05 wt.% mischmetal à l'alliage diminue la vitesse d'oxydation à 1200°C sous air. Dans ce cas précis il est aussi indiqué que la résistance de l'alliage à subir le phénomène de « breakaway » est principalement dû à la forte teneur en chrome de l'alliage [Wolff 1998].

Selon Ishii le **lanthane permet de ralentir l'apparition de la chromine** Cr_2O_3 alors que le cérium augmente la vitesse de formation de Cr_2O_3 ce qui conduit à un rapide "breakaway" lors de l'oxydation des FeCrAl [Ishii 1992]. Par contre Klöwer met en garde contre le **surdosage** en éléments réactifs (Hf, Y, Ti, Ce, La, Zr) dans l'alliage lors de l'oxydation des alliages Fe-Cr-Al entre 900 et 1300°C [Klöwer 2000]. Au-dessus d'une concentration critique d'éléments réactifs, (plus de 0,08 mass% d'yttrium), il apparaît un phénomène de corrosion interne et une augmentation de la vitesse d'oxydation. Cet effet de surdosage est amplifié quand le titane ou le zirconium est présent en même temps que l'yttrium.

En 2000, Ishii présente les résultats de **l'oxydation cyclique** de **feuillard** de 30 ou 50 μm d'épaisseur d'un alliage Fe-20Cr-5Al de haute pureté et d'alliages similaires contenant **La** et La-Hf à 1100°C et 1200°C, sous air [Ishii 2000]. Sur les alliages contenant La ou La + Hf l'oxydation se fait en trois étapes. Lors de la première étape une couche de Al_2O_3 se forme jusqu'à ce que tout l'aluminium du feuillard soit consommé. Dans un deuxième temps, une

couche de chromine **Cr_2O_3 croît à l'interface interne entre la couche de Al_2O_3 et le substrat** alors que sur l'alliage dépourvu de La ou La+Hf c'est l'oxyde $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ qui se forme. Le troisième stade correspond au "breakaway". Cet auteur a montré que l'addition de **lanthane** provoque une diminution de la vitesse d'oxydation lors de la première et la deuxième étape. L'effet de l'addition simultanée du lanthane et de l'hafnium est encore plus important. Il semble alors que la vitesse de croissance des oxydes sur les aciers contenant les terres rares soit proportionnelle à la vitesse de **diffusion interne de l'oxygène au travers de la couche initiale de Al_2O_3** .

A2.2.3. Rôle du Magnésium

En plus des éléments réactifs ajoutés aux alliages FeCrAl commerciaux, ceux-ci contiennent un certain nombre d'impuretés qui peuvent affecter de façon significative le comportement à l'oxydation haute température. Les travaux de Dimyati [Dimyati 2003] ont montré que le magnésium, même présent à une concentration de seulement 80 ppm, peut modifier la composition et la morphologie des couches d'alumine. Ceci est aussi bien observé pour des durées d'oxydation de quelques minutes ou d'un millier d'heures d'oxydation. Il semble alors, que **le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine** et qu'il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle **MgAlO_4** (figure A-6).

Un des effets du magnésium associé à son enrichissement à l'interface externe sous la forme d'un spinelle est de **favoriser la formation de porosités à l'intérieur de la couche** ce qui affecte la croissance de la couche et son adhérence. Toutefois cet élément **ne modifie pas** fondamentalement le caractère parabolique du **régime cinétique** de croissance de la couche d'oxyde comme cela est observé lors de la croissance des couches d'alumine pures.

D'autres auteurs ont montré que la structure du spinelle au magnésium peut varier avec le taux d'humidité présent dans l'environnement gazeux lors de l'oxydation à 1000°C [Buscail (1997-1) ; Buscail (1997-2)].

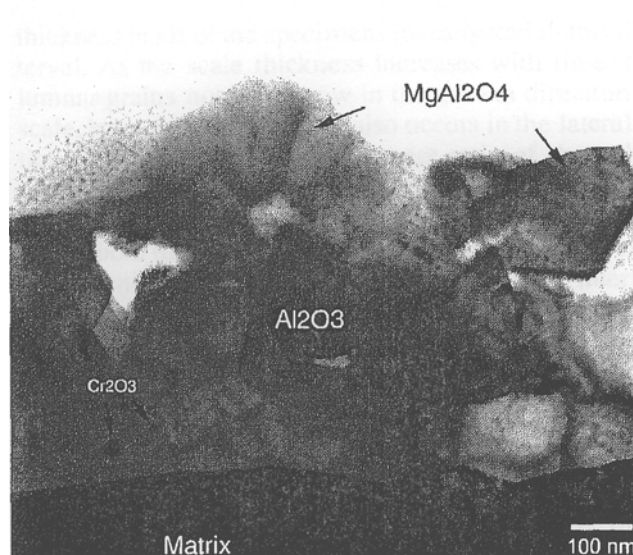


Figure A-6 : Coupe MET d'une couche obtenue après 10 minutes d'oxydation à 1200°C d'un alliage FeCrAl commercial. Le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine et il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle MgAl_2O_4 [Dimyati 2003].

Il apparaît que sous atmosphère sèche la forme cubique de MgAl_2O_4 est observée, alors que l'oxydation en présence de vapeur d'eau donne naissance initialement à la forme **orthorhombique de MgAl_2O_4** qui se transforme progressivement en **MgAl_2O_4 cubique**.

Enfin, Gurrappa a étudié divers aciers du type MA 956, Kanthal AF et APM, PM 2000 FeCrAl modèle entre 1100 et 1200°C. Il en conclue que l'adhérence des couches d'oxyde ne dépend pas seulement de du type et de la concentration en élément réactif mais aussi de la présence d'éléments d'alliage mineurs [Gurrappa 2000].

A2.2.4. Rôle du zirconium

Pandey a étudié l'effet du zirconium sur l'oxydation d'un alliage Fe-15w%Cr-4wt%Al sous air, O_2 et O_2 -10% H_2O entre 1000 et 1150°C en condition isotherme et jusqu'à 1300°C en condition cyclique. En condition isotherme, **1 wt% de zirconium a un effet désastreux** sur le comportement cinétique sous air et sous O_2 alors qu'il a un effet **bénéfique en présence de vapeur d'eau**. A 1200°C, sous air, la teneur de **0,2 wt% de Zr** permet d'obtenir une **meilleure** résistance, à l'oxydation en condition cyclique et en condition isotherme, **que pour les teneurs de 0,55 wt% et 1 wt%**. Il a été montré que l'addition de **zirconium** permet **d'augmenter l'adhérence** des couches d'oxyde alors que des décollements massifs

interviennent sur l'alliage de base. Dans la couche d'oxyde, **le zirconium** se retrouve à **l'intérieur de nodules** en compagnie de l'élément fer ou parfois à l'interface externe [Pint95] (figure A-7). Les résultats de diffraction des rayons X (DRX), montrent que la couche est composée principalement de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec un peu de Cr_2O_3 dans le cas de l'alliage dépourvu de zirconium. Les oxydes ZrO_2 et YCrO_3 sont détectés dans la couche d'oxyde avec $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les alliages contenant respectivement 1 wt% Zr et 1 wt% Y. Il faut tout de même noter qu'au dessus de 1200°C des phénomènes anormaux de croissance de couche sont observés avec la présence d'oxydes de chrome [Pandey 1990].

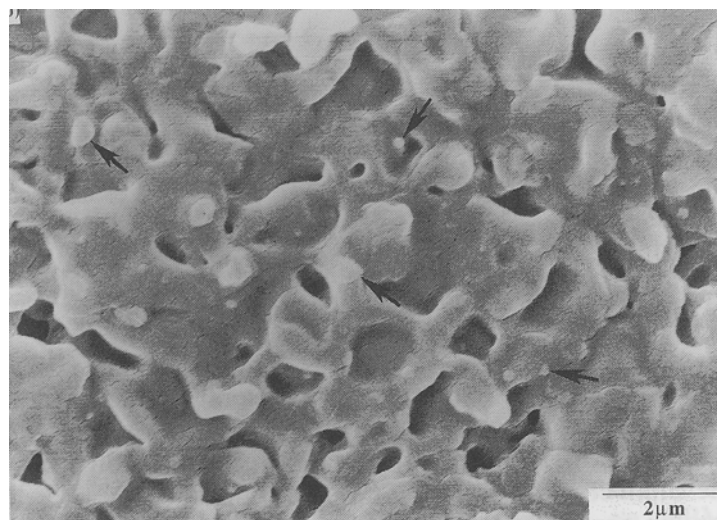


Figure A-7 : Micrographie MEB (électrons secondaires) de la surface du kanthal APM oxydé 200h à 1200°C . Les flèches noires indiquent la présence de particules d'oxyde riches en zirconium.

Ainsi, afin de mieux cerner les rôles respectifs des différents éléments des alliages de type FeCrAl nous allons comparer les résultats obtenus entre le FeCrAl (modèle) de haute pureté ; un FeCrAl-La ; un FeCrAl (Ce, La) et un Gilphal dont les compositions sont données dans la partie techniques expérimentales. L'effet des éléments actifs (Ce, La) sera aussi mis en évidence par des tests mis en oeuvre après recuit sous argon des dépôts sol-gel de ces éléments. Notre travail apporte aussi des données supplémentaires sur les mécanismes d'oxydation par une identification des phases en cours d'oxydation à l'aide de la diffraction des rayons X in situ. Cette technique, montre des avantages indéniables pour identifier les phases en cours de croissance. Elle a aussi été utilisée par d'autres auteurs dans le domaine de la corrosion haute température [Kolarik 2001, Engel 2000] ; alors que cette technique est plus généralement employée lors de la détermination des contraintes de croissance et contraintes résiduelles [Petigny 2000 ; Suzuki 2007 ; Huntz 1993].

A.3. Corrosion aqueuse des FeCrAl

Pérez a effectué une étude sur la formation des couches d'alumine thermiques sur les alliages **FeCrAlY** en vue d'une utilisation en tant qu'implants chirurgicaux [Pérez 2001]. La couche d'oxyde ne doit alors présenter ni nodules ni irrégularités et il doit être tenu compte des propriétés mécaniques du matériau. Par contre, une couche d'alumine présente une très **bonne bio-compatibilité** dans un environnement physiologique. Par contre des métaux, tels que le chrome (VI), sont connus pour être toxiques et ne doivent pas passer en solution lors des phénomènes de corrosion dans le corps humain. Ces auteurs montrent que les alliages qui possèdent des **grains fins** conduisent à la formation de grains fins dans la couche d'oxyde. Il semble que les couches les plus protectrices se forment aux températures les plus basses. Les joints de grains sont alors plus nombreux dans la couche. Une couche d'alumine plus protectrice se forme pour des durées d'exposition plus courtes en dépit d'une composition plus faible en chrome et en aluminium.

De Aza propose que les couches d'alumine sub-microniques sont celles qui montrent le meilleur comportement sur des éléments de prothèses osseuses [De Aza 2002]. Sur un alliage de type PM 2000 Strehl montre que les contraintes résiduelles, présentes dans la couche d'oxyde, apportent une meilleure adaptation aux contraintes de déformation et repousse les limites de résistance à la fatigue [Strehl 2006]. De telles contraintes résiduelles peuvent aussi être bénéfiques face aux phénomènes d'usure dans le cas des surfaces de contact des articulations. Ces auteurs montrent aussi que la rugosité de la surface suit une loi parabolique parallèlement à la croissance de la couche d'oxyde. En ce qui concerne la rugosité, la valeur maximum permise de 50 nm pour une surface d'articulation est atteinte avant une heure d'exposition à haute température. Un polissage manuel final montre cependant que l'on peut atteindre des rugosités plus faibles. Des tests d'usure ont été effectués et montrent qu'après 3,7 millions de cycles, le PM 2000 (FeCrAl avec Y_2O_3 dans la masse) pré-oxydé et poli jusqu'à une rugosité de 40 nm montre les taux d'usure du polyéthylène les plus faibles.

Garcia-Alonso a mené des études sur l'alliage MA 956 (Fe-20Cr-4.5Al-0.5Ti-0.5 Y_2O_3 wt%). Les **tests de corrosion électrochimique** montrent que les couches formées à haute température **ont de bonnes propriétés protectrices** [Garcia-Alonso 2001]. Il n'observe pas de décollement de couche en dépit des contraintes de compression élevées issues de la

croissance de la couche et des contraintes thermiques induites lors du refroidissement. Sur ce type d'alliage, Ruiz indique qu'une oxydation de 100 h à 1000°C est le meilleur moyen de former une couche compacte, adhérente, d'alumine alpha, ne contenant pas de défauts et suffisamment épaisse pour assurer une bonne protection dans des milieux biologiques [Ruiz 1999].

Il semble donc que ce type d'alliage puisse convenir pour des utilisations comme biomatériaux. Par contre des études sont nécessaires en vue de déterminer les meilleures conditions de pré-oxydation à haute température permettant de générer une couche protectrice contre la corrosion aqueuse. Les tests de corrosion seront effectués dans des conditions simulant le milieu biologique (voir techniques expérimentales).

A.4. Les aciers chromino-formeurs.

A.4.1. Mécanismes de croissance des FeCrNi.

La composition des alliages chromino-formeurs comprend comme éléments principaux : le fer, le chrome et le nickel. Le nickel, élément gammagène, confère une structure austénitique à l'acier et lui donne ainsi des propriétés mécaniques intéressantes comme une bonne résistance à la fissuration. Lors de l'oxydation à haute température, c'est le chrome qui généralement diffuse le plus rapidement pour former une fine couche de chromine Cr_2O_3 .

Ces aciers ont une température maximale d'utilisation plus basse que celle des alliages FeCrAl. Elle se situe vers 800°C. Au-delà, apparaissent des oxydes mixtes ayant des structures spinelles aux propriétés beaucoup moins protectrices [Landkof 1985, Hussain 1995].

La formation d'une couche de chromine se fait grâce au chrome contenu dans la matrice. Une teneur minimale de 10 % est nécessaire afin de pouvoir former une couche de Cr_2O_3 . L'épaisseur de cette couche diminue lorsque la proportion en chrome augmente de 13 à 25 % dans la matrice [Suzuki 1996] et un taux compris entre 15 et 20 % permet d'aboutir à une couche continue de chromine sans oxydes de fer [Bénard 1964]. Le développement d'un film de chromine sur l'alliage est donc favorisé par une teneur en chrome importante.

Il est généralement admis que les couches de chromine croissent majoritairement par diffusion externe des cations aux joints de grains de l'oxyde, pour des températures inférieures ou égales à 1000°C [Lobnig 1992]. La vitesse de diffusion du chrome est mille fois supérieure à celle de l'oxygène.

Par ailleurs, Tsai [Tsai 1996] explique que les couches de chromine croissent à partir du chrome métallique par diffusion prépondérante des ions chrome, en partie par l'intermédiaire des courts-circuits constitués par les joints de grains de la couche.

Comportement cinétique.

Le comportement cinétique des aciers chromino-formeurs est généralement caractérisé par une loi de type parabolique. En effet, la formation de chromine, oxyde protecteur, entraîne un ralentissement de la prise de masse durant l'oxydation. Cette loi parabolique est significative d'un processus unique de diffusion, aboutissant ici à la formation de Cr_2O_3 . Cet oxyde protecteur est celui qui va régir la cinétique par une lente vitesse de formation.

Toutefois, à 900°C, l'oxydation de l'acier AISI 304 présente un comportement cinétique complexe. Nous observons alors un phénomène appelé « breakaway ». Il s'agit d'une accélération de la prise de masse due à une oxydation catastrophique. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs [Riffard 2001 ; Hindam 1982 ; Paul 2000 ; Capitan 1998] (Figure A-8). De nombreuses suppositions ont été avancées comme la volatilisation de Cr_2O_3 en CrO_3 [Kumar 1996], la non-formation d'une couche de silice continue à l'interface interne de l'oxyde [Ben Abderrazik 1990] ou encore la formation de couches d'oxydes très poreux [Hussain 1995]. Il est très difficile de privilégier une explication plutôt qu'une autre devant un comportement aussi compliqué où de nombreux éléments entrent en jeu.

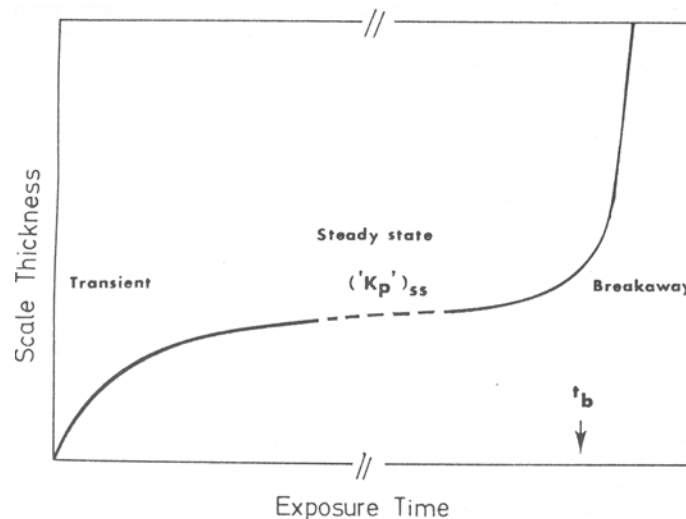


Figure A-8 : Schéma illustrant une accélération de la prise de masse due à une oxydation catastrophique [Hindam 1982].

A.4.2. Oxydation de l'acier AISI 304

L'acier AISI 304 est considéré comme un acier austénitique. Pourtant de nombreux travaux remettent en question la structure purement austénitique de cet acier. Sur toute une gamme d'aciers AISI 300, les travaux d'Elmer [Elmer 2000] mettent en avant une structure avec un mélange de phases austénitique γ et ferritique α . La phase austénitique présente une structure cristalline cubique à faces centrées et la phase ferritique une structure cristalline cubique centrée. Un pourcentage de ces phases (82 % d'austénite pour 12 % de ferrite) est même donné par Waanders [Waanders 2000].

Une troisième phase peut aussi être identifiée, la phase martensitique α' . Elle serait, d'après Pérez, la conséquence d'une déformation plastique de la surface de l'alliage par le polissage mécanique des échantillons [Pérez 2000]. Cette phase peut prendre de l'importance lors de l'oxydation car nous avons un appauvrissement de l'acier en chrome, élément alphagène.

Le caractère austénitique de l'acier AISI 304 vient de la présence de nickel. D'autres aciers à base de fer, sans nickel, et contenant un important pourcentage en masse de chrome (entre 12 et 20 %) peuvent donner lieu à la formation d'une structure ferritique. La différence majeure entre les aciers austénitiques et ferritiques est leur coût. Le développement des aciers ferritiques, moins chers, est donc devenu un axe de recherche pour certains aciéristes. Laurent Antoni a ainsi publié, en 1999, un article comparant la résistance aux comportements cycliques en température des deux types d'aciers austénitiques et ferritiques [Antoni 1999]. Il

montre ainsi que les aciers ferritiques ont une meilleure résistance aux cycles thermiques que les aciers austénitiques.

A.4.3. Oxydation haute température de l'acier AISI 316 L

Dans le domaine des hautes températures, l'acier AISI 316L est souvent utilisé dans la fabrication des **piles à combustible**. Aux environs de 800°C, il peut se trouver en contact de carbonates fondus [Kim 2003] ou des chlorures de lithium fondus [Indacochea 2001] il apparaît que les parties soudées de l'acier AISI 316L subissent une attaque sévère. Dans l'eutectique plomb-bismuth, on note une différence entre l'acier recuit qui donne des oxydes de fer et de chrome et l'acier **écroui** qui **se comporte beaucoup mieux** avec seulement 1 micron d'oxyde de chrome [Johnson 2004].

Alors qu'il est largement utilisé dans l'industrie, relativement **peu de travaux** exposent des résultats **concernant l'oxydation du AISI 316L** à haute température. Bautista a comparé l'oxydation à 900°C de deux aciers élaborés par métallurgie des poudres [Bautista 2003]. Un acier austénitique 316L et un acier ferritique 434L. Ses résultats montrent que la **porosité** de ces matériaux induit un comportement différent par rapport aux aciers conventionnels. Dans le cas d'aciers élaborés par la métallurgie des poudres la vitesse d'oxydation et la composition de la couche dépendent fortement non seulement du taux de porosité dans l'acier mais aussi de la teneur en nickel du métal de base. Lors de cette étude il semble que ce soit l'acier ferritique qui présente le meilleur comportement en oxydation.

Hierro a étudié l'oxydation de l'AISI 316L entre **700 et 900°C** pendant des durées maximales de 200 h [Hierro 2000]. La nature des produits de corrosion a été analysée par MEB, DRX et EDS. Les résultats indiquent que la porosité n'augmente pas seulement la vitesse de réaction mais conditionne la nature des oxydes dans la couche. Après des durées d'exposition longues à 900°C il se forme $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$; Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . A 700°C, pendant 24 h, on détecte les oxydes Cr_2O_3 et $(Fe,Cr)_2O_3$. Après plus de 200 h, on observe une proportion plus importante de Cr_2O_3 et moins d'austénite dans l'acier.

A.5. Corrosion aqueuse du 316L

A5.1. Utilisation du 316L comme biomatériaux

Dans le domaine de la corrosion électrochimique il apparaît que le **316L montre de meilleures propriétés que le 304 grâce à la présence du molybdène** [Kwon 2002]. Cet acier est d'ailleurs très utilisé pour la réalisation d'implants coronaires (stents) et divers biomatériaux [Bordji 1996]. Une surface peu rugueuse est alors recherchée par des méthodes de polissage électrochimiques [Zhao 2002]. Certains examens « in vivo » des phénomènes de corrosion sur les «stents» ont même été réalisés par le retrait de ces implants du corps de certains patients après 10, 13, 22 et 30 années [Tomizawa 2006]. Plus la durée a été longue, plus les crevasses observées étaient profondes et nombreuses. Les produits de corrosion observés après 30 ans sont constitués de phosphate de calcium. Toutefois il semble que les pores corrodés qui se développent après plusieurs dizaine d'année restent peu étendus et qu'ils ne soient pas la cause des ruptures mécaniques. Les ions métalliques issus de la corrosion qui ont été dispersés dans le corps humain ne semble avoir montré d'effets toxiques tout comme l'a montré des essais sur les souris [Pereira 1999].

A.5.2. Influence de l'état de surface

Afin d'améliorer la tenue des implants médicaux, un traitement de passivation a été testé [Shih 2004]. Toutefois les résultats obtenus montrent que ce traitement de surface n'améliore pas la résistance à la corrosion de façon satisfaisante sauf dans le cas d'une oxydation donnant un oxyde amorphe. Cette amélioration est attribuée au remplacement de la couche naturelle formée à l'air libre par une couche composée de grains nanométriques avec une concentration plus élevée en chrome et en oxygène [Shih 2004]. Une couche d'oxyde formée à 450°C pendant 15 minutes sous air (afin d'éviter la formation de carbures $M_{23}C$), contient alors de l'oxyde de fer Fe_3O_4 [Shih 2004]

Il apparaît aussi que **l'état de surface influence beaucoup la résistance à la corrosion par piquûre** ou par crevasses. Le polissage électrochimique donne la meilleure résistance à la corrosion par crevasses alors qu'une surface écaillée montre une bonne résistance à la corrosion par piquûres [Beddoes 1999].

A.5.3. Corrosion aqueuse du 316L

Les tests de corrosion se font habituellement "in vitro" dans un fluide corporel synthétique 0,9% NaCl ; pH=7,4 ; 37°C sous air [Rondelli 1997]. Par contre, d'autres auteurs ont testé l'acier 316L dans des solutions de chlorure ferrique et montrent que toutes les formes de corrosion localisée sont amplifiées quand la température de la solution augmente entre 22 et 37°C [Beddoes 1999]. Almarshad a présenté l'étude de la corrosion électrochimique de l'acier UNS S31603 (316L) dans des solutions de thiosulfate et de chlorure montre que les potentiels de piqûration (E_{pic}) et de repassivation (E_{rep}) diminuent lorsque la concentration en Cl^- et la température de la solution augmentent [Almarshad 2004]. Plusieurs études ont été effectuées sur la corrosion par piqûre du 316L [Singh 2005] [Carboni 2002]. Un traitement de surface par faisceau laser du 316L permet d'abaisser le courant de corrosion à moins de $2,8 \mu A/cm^2$ et le potentiel de piqûration peut être augmenté jusqu'à plus de 344 mV/ECS. De plus les phénomènes d'usure sont réduits de façon significative. Il semblerait que l'amélioration de la résistance du 316L à la corrosion localisée soit due à la re-dissolution des inclusions bien que la formation de 6% de ferrite puisse conduire à une corrosion galvanique avec la phase austénitique.

*Si la seule méthode qui permette de réduire les phénomènes de corrosion des biomatériaux est d'utiliser des aciers inoxydables, l'état de surface recherché peu dépendre de l'utilisation qui en est faite. Les implants en contact du flux sanguin ont besoin d'avoir une surface très lisse $<0,3$ microns. **Par contre les éléments métalliques des prothèses ont généralement une surface rugueuse** qui permet une bonne colonisation des tissus osseux environnants [Blackwood 2003]. **Il serait donc intéressant de trouver les conditions d'oxydation à haute température permettant de donner des états de surface contrôlés.***

Chapitre B

Matériaux et Techniques Expérimentales

Chapitre B

MATERIAUX et TECHNIQUES EXPERIMENTALES

B.1. Matériaux étudiés

Le mécanisme de croissance des couches d'alumine ainsi que leur cinétique d'oxydation et leur adhérence aux substrats sont liés, de manière très étroite, au mode d'élaboration des substrats et à leur composition.

La composition des matériaux qui font l'objet de cette étude est présentée dans le tableau B-1 ci-dessous :

Acier →	FeCrAl modèle	FeCrAl-La	FeCrAl-Ce,La	Gilphal 135	AISI 316L	AISI 304
Eléments↓						
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Cr	19,90	19,85	19,96	22,66	17,7	17,9
Al	5	4,95	5	4.92	-	-
Ni	-	-	0,198	0,2320	10,9	9,05
Si	-	-	0,3	0,3230	0,55	0,475
Mn	-	-	0,329	0,2080	1,57	1,52
C	-	0,0006	0,0200	0,0140	0,0230	0,053
Ti	-	-	-	0,0290	0,0080	0,007
Y	-	-	-	< 0,0050	-	-
Mg	-	-	0,0050	0,0054	-	-
Ce	-	-	0,0193	-	-	-
La	-	0,0300	0,0092	-	-	-
Mo	-	-	0,028	-	2,16	0,15
S	0,0008	0,0006	< 0,001	< 0,0005	< 0,0050	0,004
O	0,0004	0,0006	-	-	-	-
N	< 0,0005	0,0006	0,0070	-	-	-
P	-	-	0,0180	0,0130	0,0180	-
Co	-	-	-	0,0270	0,1140	0,215
Zr	-	-	-	0,1030	-	-

Tableau B-1 : Composition des alliages étudiés, en pourcentage massique.

B.2. Préparation des échantillons

Suivant le type d'alliage étudié nous avons utilisé des échantillons de géométries différentes. Les échantillons d'alliage alumino-formeur modèle sont obtenus à partir de barres métalliques cylindriques de 14 mm de diamètre, élaborées par le professeur Jean Le Coze à l'Ecole des Mines de St Etienne. Les échantillons obtenus avec l'alliage austénitiques 316L (Imphy), seront découpés dans des plaques de 1,5 mm d'épaisseur sous une forme rectangulaire. Tous les échantillons seront ensuite polis sur papier abrasif SiC. Pour les alliages FeCrAl, le polissage a été effectué jusqu'au grade 600, ce choix permettant une comparaison avec les travaux de S. Chevalier [Chevalier (2003), Chevalier (2004-1) Chevalier (2004-2), Chevalier (2006)] et C. Issartel [Issartel (2003-1), Issartel (2003-2)]. L'alliage 316L sera poli jusqu'au grade 800 de façon à mettre en parallèle nos résultats avec ceux de F. Riffard qui a travaillé sur l'acier AISI 304 [Riffard (2002-1) , Riffard (2002-2), Riffard (2002-3), Riffard (2003), Riffard (2004), Riffard (2006)]. Après polissage tous nos échantillons seront lavés à l'alcool et prêts à être oxydés ou traités par un dépôt sol-gel avant oxydation.

B.3. Traitements de surface

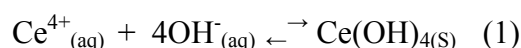
a) Dépôt sol gel

Cette méthode consiste à plonger l'échantillon à revêtir dans une solution élaborée à partir des nitrates d'éléments actifs [Courty (1997), Fransen (1985), Desport (1982), Woodhead (1980)] puis à le sécher sous courant d'air chaud pendant 5min.

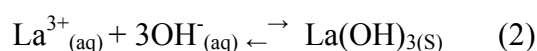
Dans le cas du cérium, l'analyse par DRX du dépôt montre qu'il est constitué d'une couche de CeO₂ mal cristallisée [Buscail (1995)].

Pour réaliser cette solution, on introduit dans un erlenmeyer contenant 2 litres d'eau distillée, 0,092 moles de nitrate d'élément actif : Ce(NO₃)₄, 2NH₄NO₃ ou La(NO₃)₃, 6H₂O et 0,2736 moles d'ammoniaque à 28%. Un précipité d'hydroxyde d'éléments actifs se forme :

- Précipité jaune pâle d'hydroxyde de cérium selon la réaction :



- Précipité blanc d'hydroxyde de lanthane selon la réaction :



Après décantation, les précipités sont rincés à l'eau distillée puis placés dans une étuve à 60°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'évaporation partielle de l'eau et l'obtention d'une pâte jaune pour l'hydroxyde de cérium et des pâtes blanchâtres d'hydroxyde de lanthane ou d'yttrium. Ces hydroxydes sont ensuite mis en solution dans l'acide nitrique à 69%. Cette dernière opération s'effectue à une température de 60°C pendant 30 min jusqu'à une stabilisation du pH à 0,5. La concentration finale est ajustée à 0,4 moles par addition d'eau distillée. On obtient alors une solution limpide jaune claire d'hydroxyde de cérium, des solutions limpides et incolores pour l'hydroxyde de lanthane. L'épaisseur du film d'hydroxyde de cérium ou de lanthane déposé est de l'ordre de 0,40 μm pour une quantité initiale de $\text{La}(\text{OH})_3$ ou de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ d'environ 0,18 mg.cm^{-2} .

b) Traitement thermique du dépôt (recuit sous argon)

Les traitements thermiques des dépôts consistent à introduire l'échantillon revêtu d'un film contenant un élément actif dans un four tubulaire pour être soumis à une circulation d'argon pendant 1 h à température ambiante, sous pression atmosphérique.

Le "recuit", effectué sous argon suit les étapes suivantes :

- Montée en température 5°C/min jusqu'à la température désirée.
- Palier isotherme de 120 min à la température du traitement : à **800°C** pour le dépôt d'hydroxyde de **cérium** [Feng-Bin (1997)] et **900°C** pour le dépôt d'hydroxyde de **lanthane** [Zhitomirsky (1998)] dans la mesure où cette température est apparue comme la plus appropriée à une bonne tenue du dépôt à la surface de l'échantillon.
- Descente en température 5°C/min jusqu'à la température ambiante.

B.4. Essais d'oxydation

a) Oxydation isotherme

La mesure à haute température de la variation de masse en fonction du temps en oxydation isotherme permet de déterminer la loi cinétique de croissance des couches d'oxyde qui se développent sur les différents alliages ferritiques FeCrAl et austénitique 316L. Les essais d'oxydation en conditions isothermes ont été effectués à l'aide d'une microthermobalance SETRAM TG TDA 92-1600 qui présente l'avantage de mesurer les

variations de masse en continu avec une sensibilité de l'ordre de 1µg. Le four est constitué d'un résistor en graphite qui permet d'atteindre la température de 1600°C et isolé par un tube d'alumine qui sert de chambre d'analyse. La régulation de la température est pilotée par le logiciel informatique. Un crochet en platine suspendu à une tige en platine sert à maintenir l'échantillon. Les courbes obtenues donnent la variation de masse par unité de surface en fonction du temps à une température donnée. Selon les travaux de Pieraggi [Pieraggi (1987)], nous pouvons aussi tracer, pour les courbes paraboliques, la droite associée d'équation $\Delta m/S = k \cdot t^{1/2}$; k étant la racine carrée de la constante de vitesse parabolique k_p , elle peut être déterminée graphiquement avec la pente de la droite.

b) Oxydation cyclique

Les propriétés d'adhérence de la couche d'oxyde à haute température, dans les conditions de chauffage et de refroidissement rapide, sont déterminantes pour le choix industriel de l'alliage. Le dispositif expérimental qui nous a permis d'imposer les cycles thermiques est un four tubulaire 1600°C dans lequel les échantillons sont chauffés à la température désirée (de 1100°C à 1300°C pour les alliages FeCrAl et de 700 à 1000°C pour l'acier 316L). Les cycles se traduisent par une exposition de l'échantillon 20 heures à la température désirée dans le four tubulaire, suivie d'une durée de 4 heures à température ambiante. A chaque cycle, les échantillons sont sortis rapidement du four de manière à mesurer les variations de masse après un refroidissement brutal. Celui-ci provoque des contraintes thermiques liées à la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal [Mevrel (1987) ; Poquillon (2003) ; Monceau (2004) ; Evans (1995) ; Kochubey (2006)]. Ce traitement peut entraîner un décollement de la couche et une perte de masse au bout d'un certain nombre de cycles. Lors des cycles thermiques les échantillons sont pesés (sans la couche décollée) à chaque début de cycle avec une balance à 0,1 mg près. La reproductibilité des résultats a été testée en effectuant l'étude sur une série de deux échantillons placés dans les mêmes conditions expérimentales. L'introduction des échantillons va entraîner leur montée en température à une vitesse de l'ordre de 200°C/min. Ensuite nous retirons du four tubulaire, les échantillons dans leur creuset. La vitesse de refroidissement au contact de l'air est alors de 150°C/min. Les creusets utilisés sont de petite taille. Les éventuelles projections de couche hors de la nacelle ne sont donc pas récupérées. Nous avons tracé les courbes avec des **prises de masse « nettes »** correspondant à la pesée de l'échantillon ayant éventuellement perdu une partie de sa couche d'oxyde. Les prises de

masse « brutes » sont obtenues en ATG pour ce qui est des 100 premières heures d'oxydation, sous réserve qu'aucun décollement n'a lieu en condition isotherme.

B.5. La diffraction des rayons X (DRX)

a) Configuration classique

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) sur un appareil X'Pert Philips. Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (3) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (3)$$

Connaissant λ et θ , on détermine $d_{(hkl)}$. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.

b) Texture

Dans le cas de nos échantillons, l'orientation cristalline de la couche d'oxyde peut ne pas être quelconque. Cela se traduit par des intensités relatives des pics de diffraction différents suivant les conditions d'oxydation. Cette information peut dans notre cas permettre de différencier les modes de croissances dans les couches d'alumine.

c) Configuration d'analyse DRX *in situ* à haute température

Les analyses se font au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK1200 (figure B-1) montée dans le diffractomètre de rayons X. Equipée de résistances en Kanthal, de fenêtres en Capton, et d'un circuit fermé de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1200°C. L'échantillon est introduit dans la chambre à la température ambiante. Un premier diffractogramme est alors réalisé avant toute oxydation. Ensuite, le four est allumé et la température désirée est atteinte en une dizaine de minutes. Pendant la montée en température nous faisons l'acquisition du second diffractogramme pour une durée d'une heure. Après une heure, une autre analyse est réalisée

aussitôt et ceci toutes les heures pendant un nombre d'heure déterminé. Un dernier diffractogramme est fait après le refroidissement de l'échantillon qui dure environ 2,5 heures.

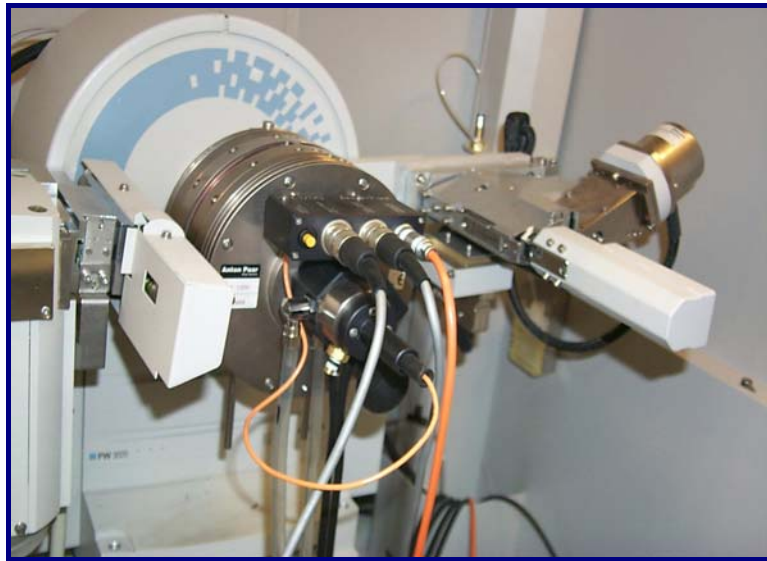


Figure B-1. *Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.*

d) Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$)

La faible épaisseur des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrAl nous conduit à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement les couches superficielles.

L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée (figure B-2). Cette intensité est décrite par la relation (4) :

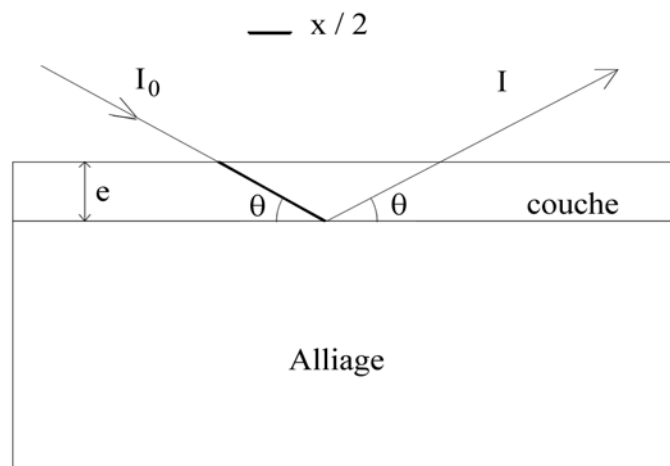


Figure B-2. *Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.*

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (4)$$

avec $x = 2 \cdot e / \sin \theta$

et I : intensité du faisceau transmis

I_0 : intensité du faisceau incident

μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1})

e : épaisseur analysée (cm)

θ : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation (5) :

$$e = - (\ln I/I_0 \cdot \sin \theta) / (2 \cdot \mu) \quad (5)$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- Nous considérons seulement les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I_t/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé est homogène en composition ; donc, dans notre cas, que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Al_2O_3).

Nous ferons donc ce calcul pour une couche d'alumine en conditions $\theta/2\theta$ (tableau B-2) grâce aux données physico-chimiques du tableau 1 [NIST].

Elément ou composé	Masse molaire (g.mol^{-1})	Masse volumique (g.cm^{-3})	Coefficient d'absorption massique μ/ρ ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$)
Al	26,98	2,70	50,33
O	16,00	$1,43.10^{-3}$	11,63
Al_2O_3	101,96	3,90	32,11

Tableau B-2. Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de l'alumine.

Angle incident θ (degrés)	Epaisseur maximale de Al_2O_3 analysée (μm)
10	15,8
80	90,5

Tableau B-3. Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

B.6. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS)

a- Préparation des échantillons

Une préparation spécifique des échantillons a été nécessaire pour l'observation des coupes transversales. Les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy en les déposant perpendiculairement dans un creuset. Après refroidissement, l'échantillon enrobé a été tronçonné en deux à l'aide d'une scie diamantée **Minitom** STRUERS puis polis jusqu'au grade 1200, suivi d'une finition à la pâte diamantée de $3\mu\text{m}$.

b- Principe

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un appareil de type JEOL JSM-6400F à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique de l'ordre de 100 \AA de diamètre et d'énergie pouvant aller jusqu'à 30 KeV.

L'interaction électrons-matière provoque différentes émissions utilisées pour former différents types d'images. L'épaisseur concernée par l'interaction augmente avec l'énergie d'excitation. Les électrons secondaires, de faible énergie, sont utilisés pour former des images topographiques. Les électrons rétrodiffusés, d'énergie voisine de l'énergie d'excitation servent à former des images de composition.

Les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon sont analysés à l'aide d'une microsonde X (EDS) équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique d'un volume de solide de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}^3$.

On peut alors obtenir une image X qui est une carte de répartition d'un élément dans une couche plus ou moins profonde selon l'énergie excitatrice ou l'utiliser en sonde fixe pour avoir une analyse quantitative ponctuelle.

B.7. Corrosion aqueuse

B.7.1. - Comportement anodique des aciers inoxydables en milieu acide

- Allure de la courbe de polarisation

Dans le cas d'un acier placé en milieu acide, il apparaît une évolution caractéristique du courant anodique en fonction du potentiel d'électrode. **La courbe intensité-potentiel** d'un tel alliage fait apparaître plusieurs domaines (figure B-3) : activité, passivité et transpassivité. A une valeur du potentiel E correspond une seule valeur du courant i . Les gammes de potentiel correspondant à chacun de ces domaines dépendent en particulier de la proportion des éléments présents dans l'alliage.

Le courant anodique croît quand le potentiel s'élève vers des valeurs positives à partir d'une valeur E_{oc} . Elle correspond à la corrosion de l'alliage en l'absence de courant fourni par une source extérieure, c'est le potentiel de corrosion naturelle. Dans ce domaine de potentiel, appelé domaine d'activité, l'alliage subit une dissolution. Le courant croît jusqu'à un certain potentiel appelé potentiel de passivation E_p , auquel on associe la valeur du courant I_o , (courant anodique critique).

Pour des potentiels plus élevés, l'intensité du courant décroît et devient très faible. L'intensité reste pratiquement nulle dans toute une gamme de potentiel que l'on nomme le domaine de passivité. On admet que l'électrode est recouverte d'un film protecteur qui empêche la dissolution de l'alliage.

A partir du potentiel E_r , l'intensité du courant croît avec le potentiel ; le film protecteur disparaît progressivement, c'est le domaine de dissolution transpassive. Il est parfois possible d'observer un maximum puis un minimum de courant ou tout au moins un palier plus ou moins incliné, dans ce domaine de potentiel. Ce phénomène a reçu le nom de passivité secondaire, bien qu'il présente de nettes différences avec la passivité proprement dite car le courant de 1 mA/cm^2 (1 cm/an) est très important.

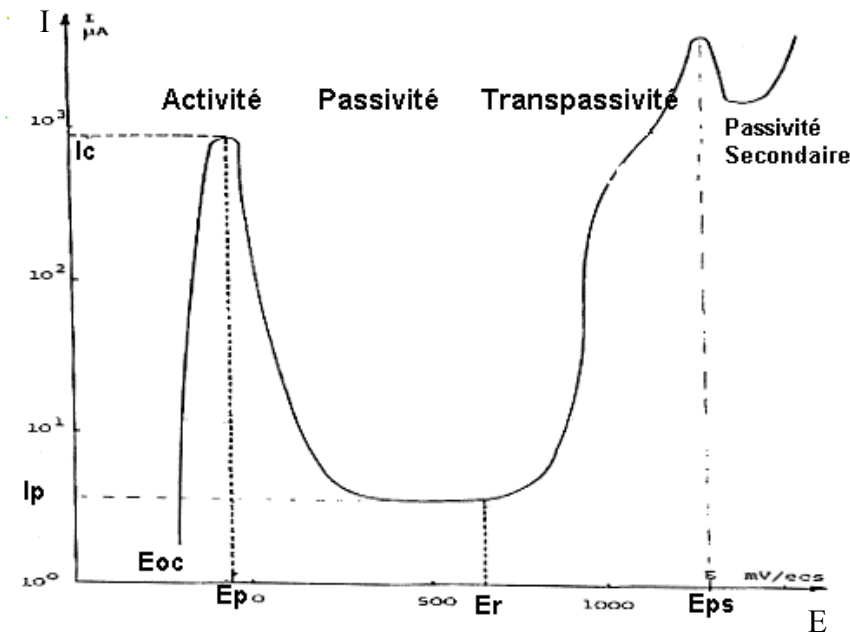


Figure B-3 : Courbe de polarisation.

B.7.2. - Corrosion en milieu aqueux en présence d'ions chlorures

- Corrosion par Piqûres

a) - Processus et morphologie de la corrosion en milieu chloruré

(9g/l de NaCl dans le cadre de cette étude)

- La corrosion en milieu chloruré est caractérisée généralement par la formation de piqûres. C'est l'un des cas les plus connus, et les plus dangereux de destruction du métal causé par l'environnement. La corrosion par piqûre se manifeste quand le film protecteur à la surface d'un métal est soumis à une attaque localisée intense. Des trous ou piqûres se forment sur la surface qui demeure peu corrodée par ailleurs.

Au cours de la piqûration, deux phases apparaissent - l'initiation des piqûres, - la corrosion des piqûres (figure B-4).

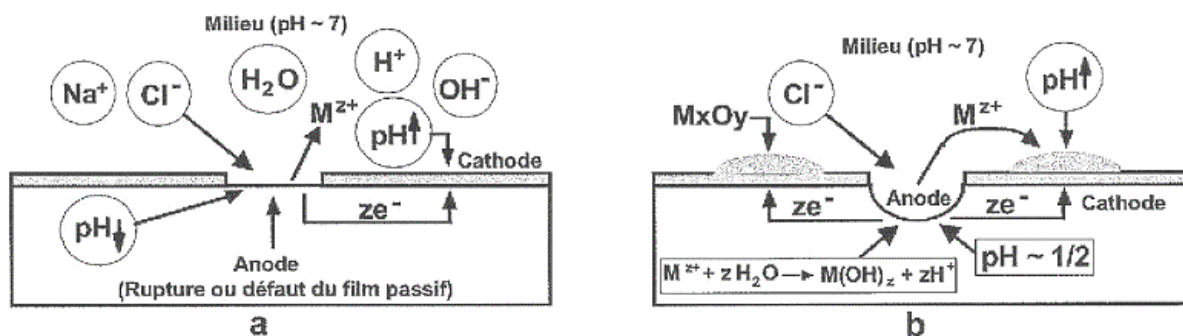


Figure B-4 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piquûre.

(les réactions cathodiques sont : $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$ ou $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$)

(les réactions anodiques sont du type : $M \rightarrow M^{z+} + z e^-$ avec $M^{z+} + z H_2O \rightarrow M(OH)_z + z H^+$)

Pendant la phase d'initiation des piquûres, il se produit une rupture du film protecteur de la surface du métal. Cette rupture entraîne la formation d'une microcellule électrolytique dont l'anode est le métal actif et la cathode est le métal passif. La surface de l'anode étant très petite par rapport à celle de la cathode, il en résulte une densité de courant anodique très élevée.

La piquûre initiée se propage de préférence à l'intérieur du métal. La solution contenue dans la piquûre se compose de chlorure ferrique et d'autres chlorures des métaux de l'alliage.

b) - Facteurs de la corrosion par piquûre

Ce phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs dont les plus importants sont classés dans le tableau B-4 :

Facteurs du milieu environnant	Facteurs métallurgiques
<ul style="list-style-type: none"> *concentration du réactif *teneur en oxygène *pH du milieu *addition d'inhibiteurs *température *pression 	<ul style="list-style-type: none"> *composition de l'alliage *addition d'éléments *impuretés *traitement thermique *traitement mécanique *procédé d'élaboration

Tableau B-4 : Facteurs influençant la corrosion par piquûre.

La présence des ions chlorure (Cl^-) dans le milieu n'est pas une condition suffisante pour provoquer des piqûres. Il faut atteindre un seuil critique de température, de concentration en ions chlorures et de pH de la solution.

c) - Méthodes d'études

Diverses techniques électrochimiques sont employées pour l'étude de la piqûration, elles conduisent à la détermination du potentiel de germination des piqûres E_{gp} (ou potentiel de piqûration E_{pic}) et du potentiel de protection E_{pp} (ou de repassivation E_{rep}). La méthode potentiocinétique consiste à tracer la courbe de polarisation en faisant varier linéairement le potentiel à vitesse constante de 120mV.min^{-1} dans notre cas. Le tracé de cette courbe à partir du potentiel de corrosion naturelle dans le sens des potentiels croissants, permet d'atteindre la valeur de E_{pic} (figure B-5). Si on trace la courbe de polarisation inverse, on obtient alors le potentiel E_{rep} (figure B-5)

Le potentiel de germination E_{gp} reste le critère important pour l'étude de la stabilité du film passif de la surface et de l'agressivité du milieu corrosif environnant.

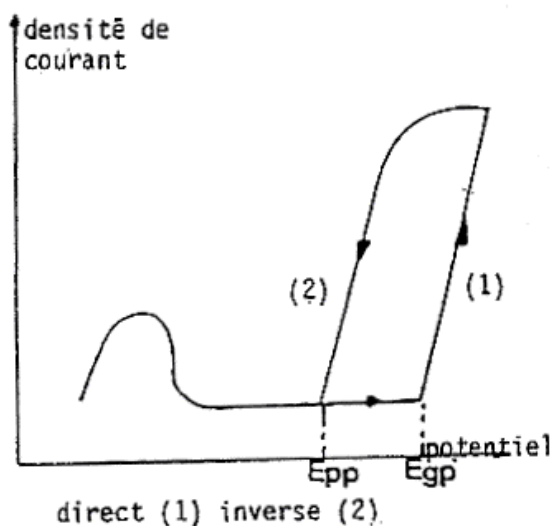


Figure B-5 : Courbe potentiocinétique de détermination des potentiels E_{gp} et E_{pp} .

d) Conditions expérimentales de l'étude

Les tests de corrosion électrochimique ont été effectués sur **plaquettes cylindriques** de 14 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Elles sont placées dans la **cellule de corrosion MELTA** (figure B-6). Cette cellule est thermostatée à 37°C .

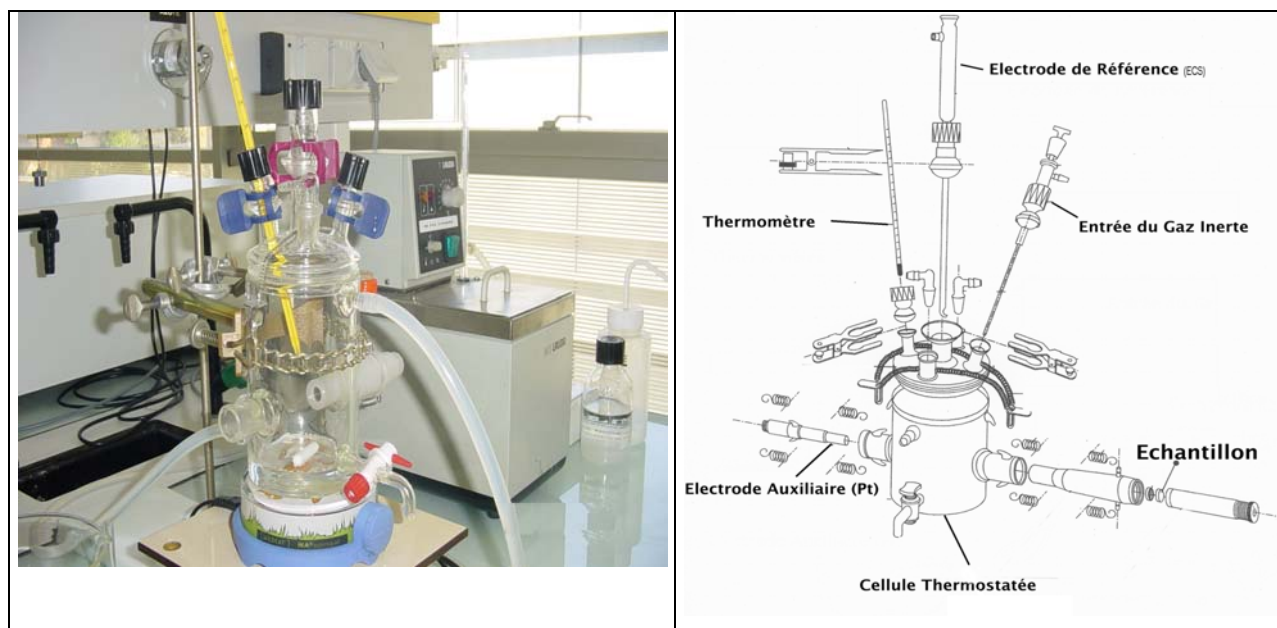


Figure B-6 : Cellule de corrosion MELTA.

Le milieu corrosif est constitué d'une solution de chlorures de sodium à 9g par litre maintenu sous air. Cette solution correspond à une solution simplifiée par rapport à la solution physiologique de Ringer et qui est constituée de NaCl : 9 g/l ; CaCl_2 , H_2O : 0,17 g/l ; KCl : 0,4 g/l tamponné avec NaHCO_3 : 2,1g/l $\text{pH} = 7.4$ [Shih (2004)].

Le montage électrochimique est constitué d'une électrode auxiliaire en platine, d'une électrode de référence (électrode au calomel saturé - ECS) et d'une électrode de travail constituée de l'échantillon d'acier à tester. Le pilotage des tests de corrosion se fait à l'aide du logiciel Voltamaster. La variation du potentiel et les mesures du courant de corrosion sont réalisées à l'aide d'un potentiostat - galvanostat PGP 201 : générateur de signaux internes ; impédance d'entrée: $> 1010 \Omega$ à 25°C tension: -4 V à 4 V; vitesse balayage: (25 mV/s et 2,5 V/s) intensité : 1mA à 1 A ; vitesse balayage : (25 $\mu\text{A/s}$ et 2,5 A/s). Ceci permet de déterminer, à l'aide du tracé des courbes de polarisation, les potentiels de germination des piqûres (E_{pic}) et de protection (E_{rep}) selon la méthode potentiocinétique avec un potentiel initial de -300 mV/ECS , un potentiel final de 1600 mV/ECS et une vitesse de balayage de 120 mV/min .

Le choix du potentiel initial peut être modifié en fonction de l'acier analysé selon les données recueillies lors des mesures d'évolution du potentiel libre du métal dans la solution de NaCl à 0,9% pendant environ 30 minutes (une mesure toutes les secondes, seuil de dérive = 2 mV/min).

Première Partie

Oxydation des FeCrAl

Chapitre C1

Etude Cinétique FeCrAl

Chapitre C1

RESULTATS EXPERIMENTAUX ATG - Cyclage thermique - FeCrAl

C1-1 Oxydation isotherme

C1-1-1 Oxydation isotherme à 1100°C

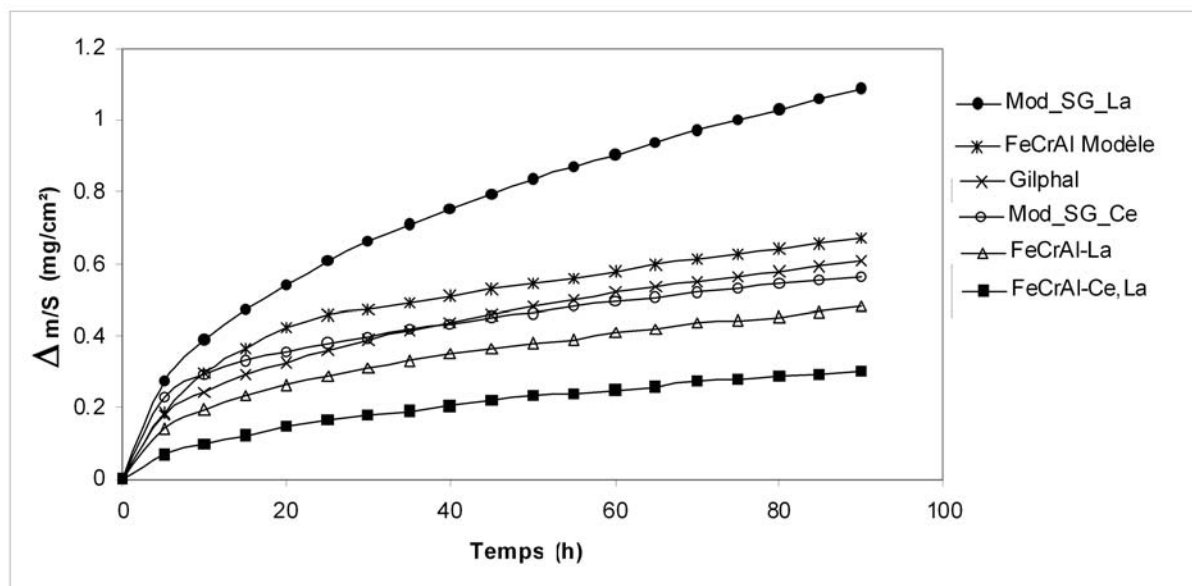


Figure C1-1 : Courbes de prise de masse des différents alliages FeCrAl à 1100°C (SG=Sol Gel).

Tableau C1-1 : Constantes de vitesse paraboliques k_p à 1100°C.

Alliages	k_p (g².cm⁻⁴.s⁻¹)
FeCrAl-Ce,La	$2.5 \cdot 10^{-13}$
FeCrAl-La	$6.4 \cdot 10^{-13}$
Gilphal	$1.0 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl- modèle	$1.21 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl_SG_La	$3.61 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl_SG_Ce	$4.9 \cdot 10^{-13}$

Les courbes de prise de masse sont reproductibles et sur les graphes sont présentées les moyennes des courbes obtenues dans les mêmes conditions. Elles ne sont pas corrigées d'éventuelle vaporisation des suspensions en platine. En ce qui concerne l'alliage FeCrAl_SG-La on observe une prise de masse parabolique avec un gain de masse plus important par rapport aux autres alliages (Figure C1-1). Par contre la couche est beaucoup plus adhérente que sur un FeCrAl-modèle, on ne note pas de décollement spontané de la couche à la fin du test d'oxydation isotherme. Pour tous les autres alliages, la prise de masse au bout de 90 heures d'oxydation est plus faible que pour l'alliage FeCrAl modèle. Si les constantes de

vitesse paraboliques sont peu différentes entre les différents alliages (sauf pour le FeCrAl SG-La), les étapes transitoires peuvent montrer quelques différences (Tableau C1-1). Avec le FeCrAl SG-Ce, la prise de masse est comparable à celle du FeCrAl SG-La pendant les 5 premières heures. Ensuite la prise de masse devient beaucoup plus faible avec un k_p comparable à celui du FeCrAl-Ce,La.

L'alliage FeCrAl-Ce,La montre le meilleur comportement. Pour une teneur identique en élément actif (300ppm) le FeCrAl-La a une vitesse d'oxydation un peu supérieure à celle du FeCrAl-Ce,La. Il faut sans doute y voir un effet conjugué des éléments cérium et lanthane et aussi un effet des **autres éléments mineurs** présents dans l'alliage FeCrAl-Ce,La.

L'acier contenant seulement le lanthane dans la masse a un comportement cinétique bien meilleur que celui qui est recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane. Le **Gilphal** s'oxyde presque aussi vite que le FeCrAl-modèle, par contre, la **couche** d'oxyde est **adhérente**.

C1-1-2 Oxydation isotherme à 1200°C

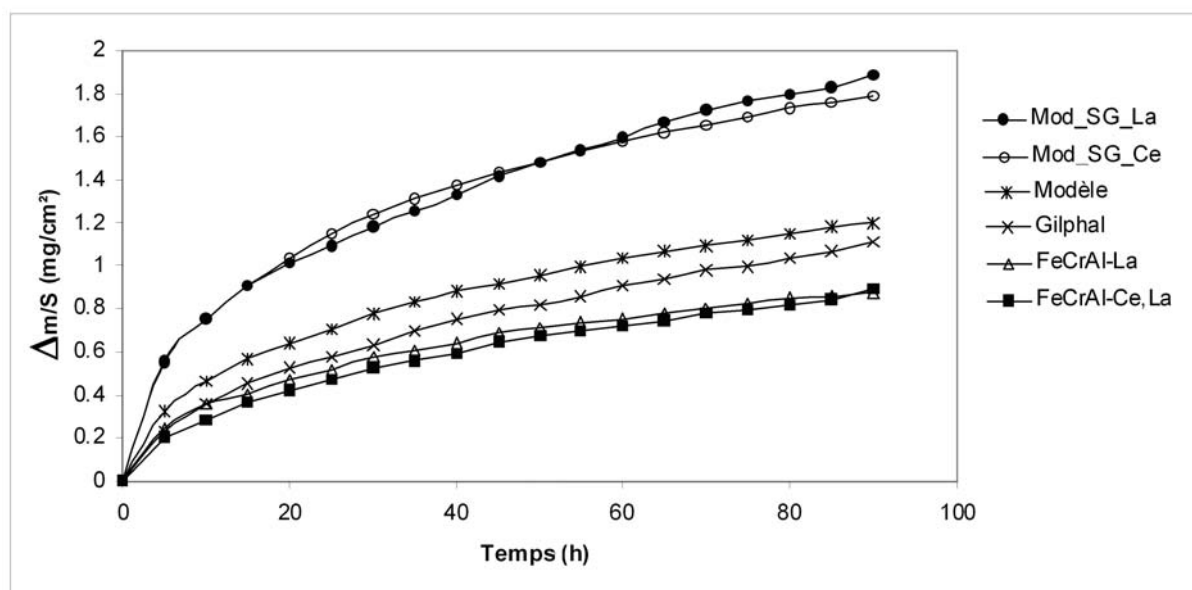


Figure C1-2 : Courbes de prise de masse des différents alliages FeCrAl à 1200°C.

Tableau C1-2 : Constantes de vitesse paraboliques k_p à 1200°C.

Alliages	k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
FeCrAl-Ce,La	$2.25 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl-La	$2.25 \cdot 10^{-12}$
Gilphal	$4.00 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl- modèle	$4.41 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl_SG_La	$1.02 \cdot 10^{-11}$
FeCrAl_SG_Ce	$9.00 \cdot 10^{-12}$

A 1200°C les prises de masse sont plus importantes qu'à 1100°C (Figure C1-2). Les alliages FeCrAl SG-La et FeCrAl SG-Ce montrent des comportements cinétiques quasiment similaires. Les prises de masse suivent un régime parabolique avec un gain de masse plus important par rapport aux autres alliages, par contre la couche est un peu plus adhérente que sur un alliage FeCrAl-modèle. A 1200°C, le dépôt sol-gel de cérium ne semble pas réduire la prise de masse comme cela était observé à 1100°C.

Les alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La montrent un comportement cinétique identique avec une prise de masse plus faible que pour les autres alliages (Tableau C1-2). Comme à 1100°C, l'acier contenant le lanthane dans la masse a un comportement bien meilleur que celui qui est recouvert d'un dépôt sol gel La. Le Gilphal s'oxyde légèrement moins vite que le FeCrAl-modèle, par contre la couche d'oxyde est adhérente, alors qu'elle ne l'est pas sur le FeCrAl-modèle.

C1-1-3 Oxydation isotherme à 1300°C

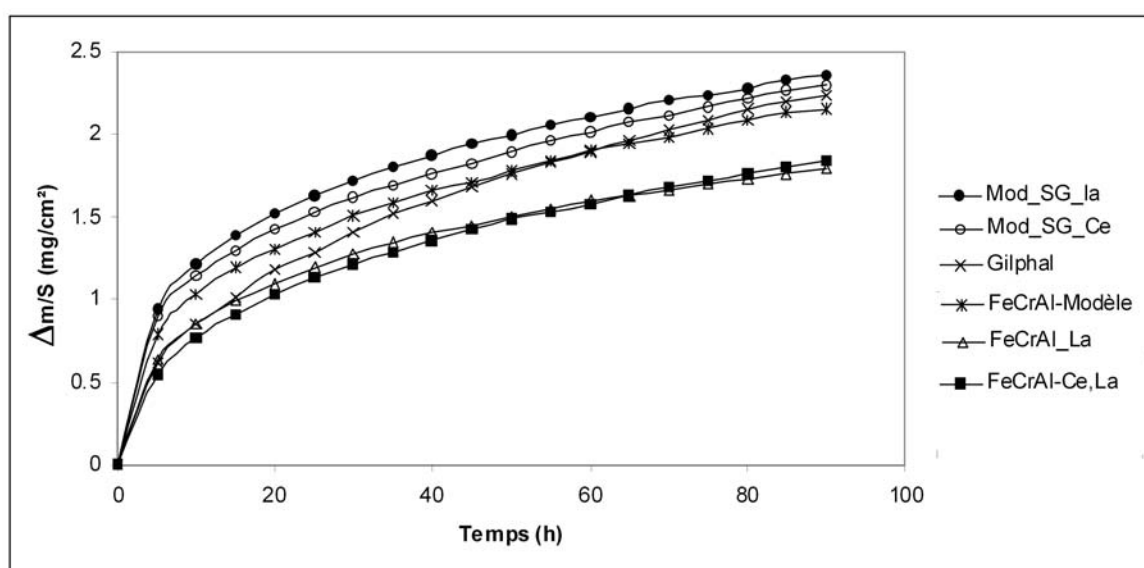


Figure C1-3 : Courbes de prise de masse des différents alliages FeCrAl à 1300°C.

Tableau C1-3 : Constantes de vitesse paraboliques k_p à 1300°C.

Alliages	k_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)
FeCrAl-Ce,La	$7.29 \cdot 10^{-12}$
FeCrAl-La	$7.29 \cdot 10^{-12}$
Gilphal	$1.44 \cdot 10^{-11}$
FeCrAl- modèle	$1.02 \cdot 10^{-11}$
FeCrAl_SG_La	$1.02 \cdot 10^{-11}$
FeCrAl_SG_Ce	$9.00 \cdot 10^{-12}$

A 1300°C, les prises de masse et les k_p sont généralement plus élevées qu'à 1200°C, sauf dans le cas de l'alliage FeCrAl SG-La (Figure C1-3). Sur cet alliage, la prise de masse est parabolique avec un gain de masse plus important par rapport aux autres alliages, par contre la couche est beaucoup plus adhérente que sur un FeCrAl-modèle. Comme pour les autres températures, les alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La montrent des comportements identiques se traduisant par les prises de masse les plus faibles. A 1300°C, le **Gilphal** montre un comportement différent des autres alliages. La prise de masse est globalement plus faible que le FeCrAl SG-La jusqu'à 90h d'oxydation. Il s'oxyde moins vite qu'un FeCrAl-modèle au cours des 10 premières heures d'oxydation, par contre le k_p est plus grand que pour tous les autres alliages (Tableau C1-3). Il faut noter que le Gilphal présente une teneur en chrome plus élevée que les autres alliages 22.7% (Tableau B-1).

C1-2 Oxydation cyclique des FeCrAl

C1-2-1 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1100°C

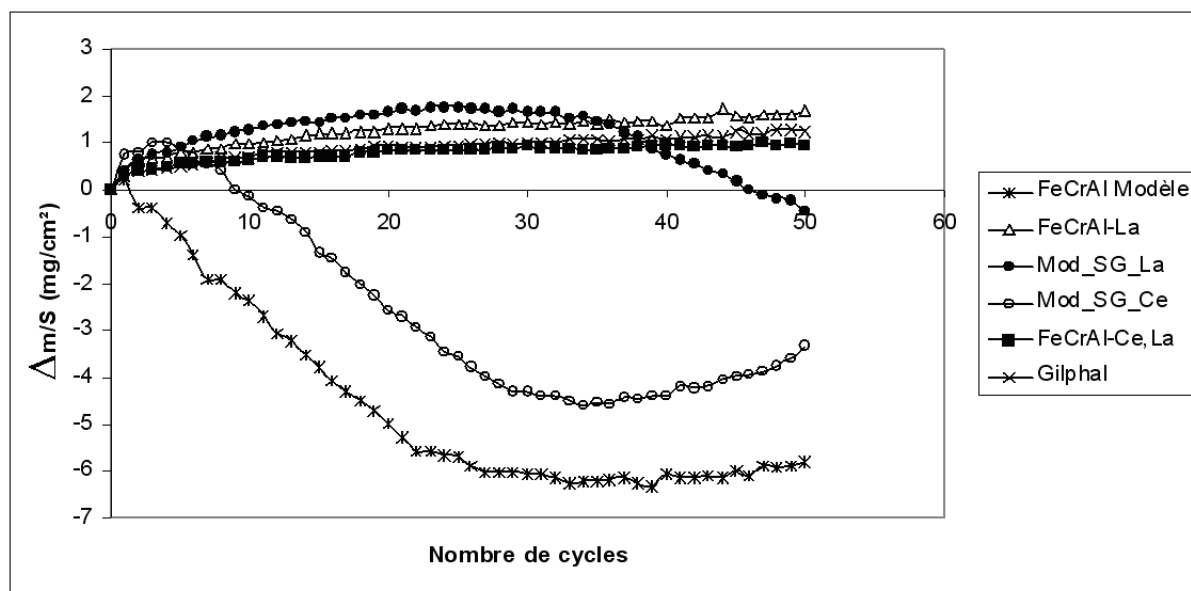


Figure C1-4 : Courbes de variation de masse, obtenues lors des cycles thermiques (20+4h) sur les alliages FeCrAl à 1100°C sous air.

Sur la figure C1-4, on note que le FeCrAl modèle présente un décollement de couches dès le début du cyclage. Son comportement en oxydation isotherme montrait déjà le décollement de

la couche d'oxyde lors du retour à la température ambiante. Le dépôt sol-gel de cérium n'apporte pas une amélioration importante concernant l'adhérence de la couche mais la perte de masse reste moins importante qu'un FeCrAl modèle. Par contre, le dépôt sol-gel de lanthane apporte une amélioration de l'adhérence de la couche pendant les 35 premiers cycles. Les alliages FeCrAl qui contiennent les éléments actifs dans la masse (FeCrAl-La et FeCrAl-Ce,La) ne montrent pas de décollement de la couche pendant les 50 premiers cycles. C'est l'alliage FeCrAl-Ce,La qui montre le meilleur comportement avec le gain de masse le plus faible et aucun décollement de couche décelable.

C1-2-2 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1200°C

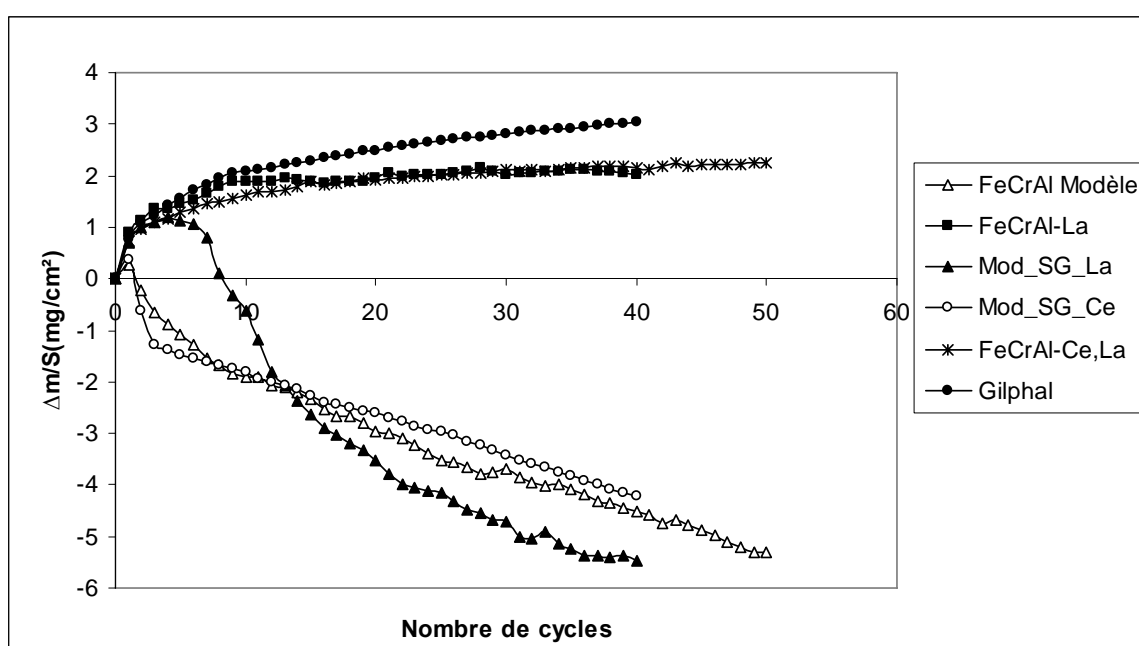


Figure C1-5 : Courbes de variation de masse obtenues lors des cycles thermiques (20+4h) sur les alliages FeCrAl à 1200°C sous air.

Sur la figure C1-5 on note que le FeCrAl modèle présente un décollement de couches dès le début du cyclage. Le dépôt sol-gel de cérium n'apporte pas une amélioration importante concernant l'adhérence de la couche, il se comporte comme un FeCrAl modèle. Par contre, le dépôt sol-gel de lanthane apporte une amélioration de l'adhérence de la couche pendant les 8 premiers cycles. Ensuite on a une perte de masse plus importante que celle obtenue sur le FeCrAl modèle. L'alliage FeCrAl-La présente des décollements de la couche d'oxyde à partir du 10^{ème} cycle ce qui explique le palier observé durant les 30 derniers cycles.

Les alliages FeCrAl-Ce,La et le Gilphal ne montrent pas de décollement de la couche pendant les 50 premiers cycles. C'est l'alliage FeCrAl-Ce,La qui montre le meilleur comportement avec un gain de masse le plus faible et aucun décollement de couche décelable.

C1-2-3 Oxydation cyclique des FeCrAl à 1300°C

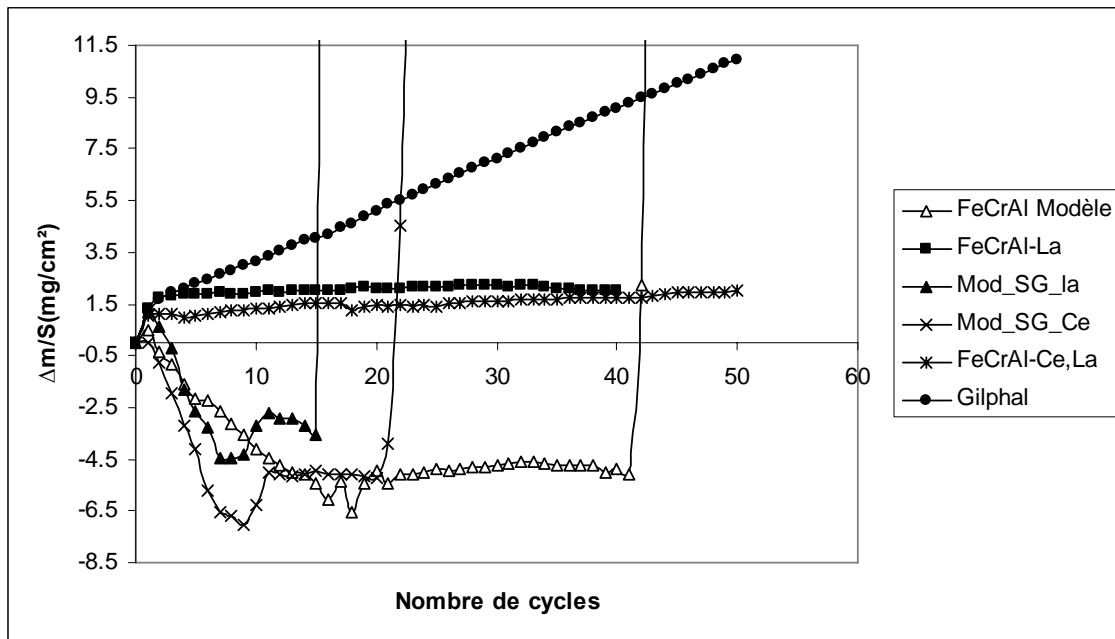


Figure C1-6 : Courbes de variation de masse obtenues lors des cycles thermiques (20+4h) sur les alliages FeCrAl à 1300°C sous air.

Sur la figure C1-6 on note que le FeCrAl modèle présente un décollement de couches dès le début du cyclage, à partir du 40^{ème} cycle on atteint un gain de masse catastrophique. Les dépôts sol-gel de cérium et de lanthane semblent avoir un effet néfaste sur l'oxydation à 1300°C puisqu'ils provoquent une oxydation catastrophique beaucoup plus tôt (à partir du 15^{ème} cycle pour le dépôt sol-gel de lanthane et le 20^{ème} cycle pour le dépôt du sol-gel de cérium). Ce phénomène de **"breakaway"** est lié à la formation d'oxydes de type $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. L'alliage FeCrAl-La montre un gain de masse important pendant les trois premiers cycles. Par la suite on observe peu de variation de masse, dû aux décollements de la couche d'oxyde qui compensent les gains de masse. Le Gilphal présente un fort gain de masse linéaire à partir du troisième cycle. L'alliage FeCrAl-Ce,La suit globalement un gain de masse faible et régulier. On notera juste une légère perte de masse vers les 5^{ème} et 19^{ème} cycle.

Chapitre D1

Analyses DRX FeCrAl

Chapitre D1

RESULTATS EXPERIMENTAUX DRX FeCrAl

D1.1 DRX *in situ* sur les aciers FeCrAl à 1100°C

a) DRX *in situ* sur le FeCrAl- modèle

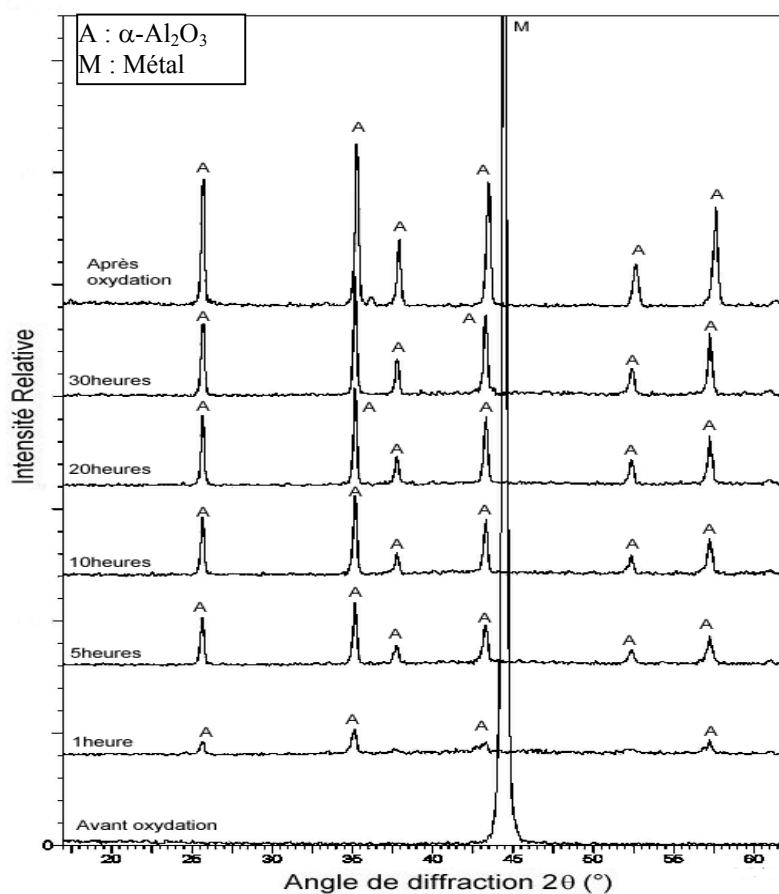


Figure D1-1 : Analyse DRX *in situ* sur l'alliage FeCrAl- modèle, à 1100°C, pendant 40 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur l'alliage FeCrAl- modèle sont présentés sur la figure D1-1. Une couche uniquement composée d'alumine α (JCPDS 46-1212) apparaît dès la première heure et elle croît régulièrement durant les 40 premières heures d'oxydation. Les intensités attribuées aux différents pics de la fiche JCPDS 46-1212 de l'alumine α -Al₂O₃ sont reproduites tableau D1-I.

2θ	25,6	35,2	37,8	43,4	52,5	57,5	61,3
Intensité relative	45	100	21	66	34	89	14
(h k l)	(0 1 2)	(1 0 4)	(1 1 0)	(1 1 3)	(0 2 4)	(1 1 6)	(0 1 8)

Tableau D1-I. Intensité relative des pics de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la fiche JCPDS 46-1212.

Le pic principal obtenu sur nos diffractogrammes se situe en position $2\theta = 35,2^\circ$. Les trois pics dont les intensités sont les plus importantes après celui-ci sont aux positions $2\theta = 25,6^\circ$, $43,4^\circ$ et $57,5^\circ$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$). Nous avons donc une grande similitude entre les intensités relatives des pics de l'alumine de la fiche JCPDS et celles observées lors de l'oxydation de l'alliage modèle. Il n'y a pas de texture particulière de la couche d'alumine formée sur l'alliage FeCrAl- modèle. Dans la suite de ce chapitre il apparaît que ces rapports d'intensité sont peu modifiés quel que soit le substrat étudié. Si des structures colonnaires apparaissent dans les couches, elles n'ont pas été détectées lors de ces analyses.

b) DRX *in situ* sur le FeCrAl-Ce,La

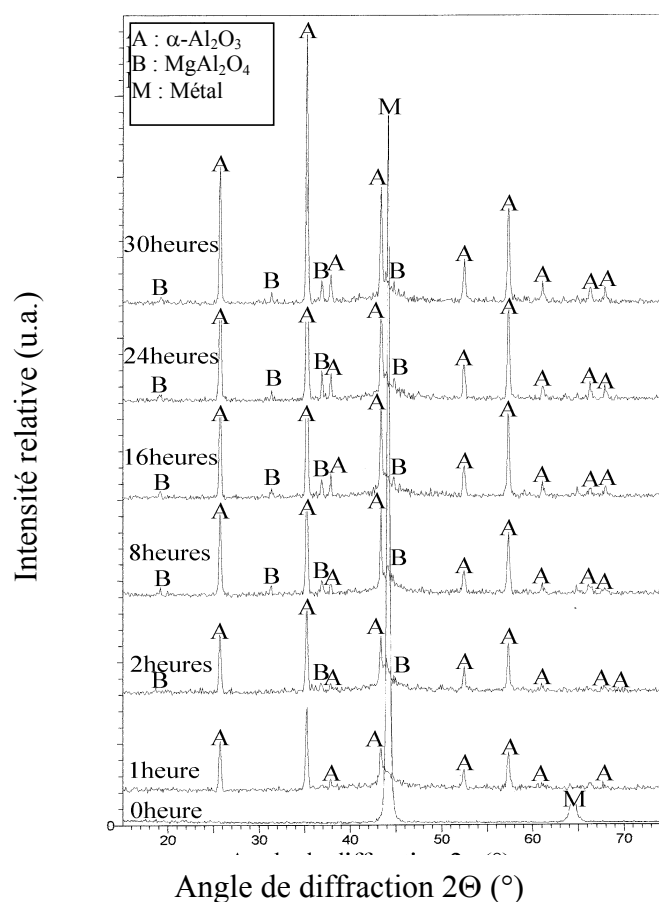


Figure D1-2 : Analyse DRX *in situ* sur l'alliage FeCrAl- Ce,La à 1100°C , pendant 30 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur l'alliage FeCrAl-Ce,La sont présentés figure D1-2. La couche est composée d'alumine α et d'un spinelle au magnésium MgAl_2O_4 (JCPDS 21-1152) qui apparaît dès la deuxième heure d'oxydation. Ces deux phases croissent régulièrement durant les 30 premières heures d'oxydation. Les 50 ppm de magnésium, présents dans cet alliage, semblent suffisants pour que la diffusion externe de cet élément conduise à la formation d'un spinelle.

c) DRX *in situ* sur le FeCrAl- La

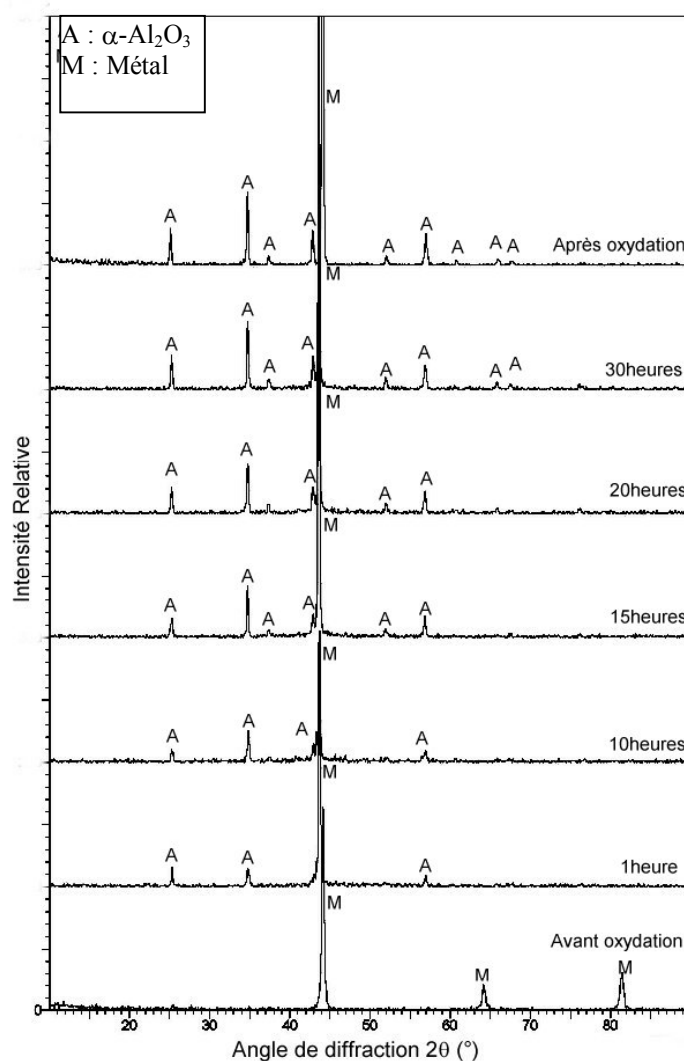


Figure D1-3: Analyse DRX *in situ* sur l'alliage FeCrAl-La, à 1100°C, pendant 30 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur l'alliage FeCrAl-La sont présentés figure D1-3. La couche est uniquement composée d'alumine α durant les 30 premières heures d'oxydation. On ne note **pas** la présence **de phase contenant le lanthane**.

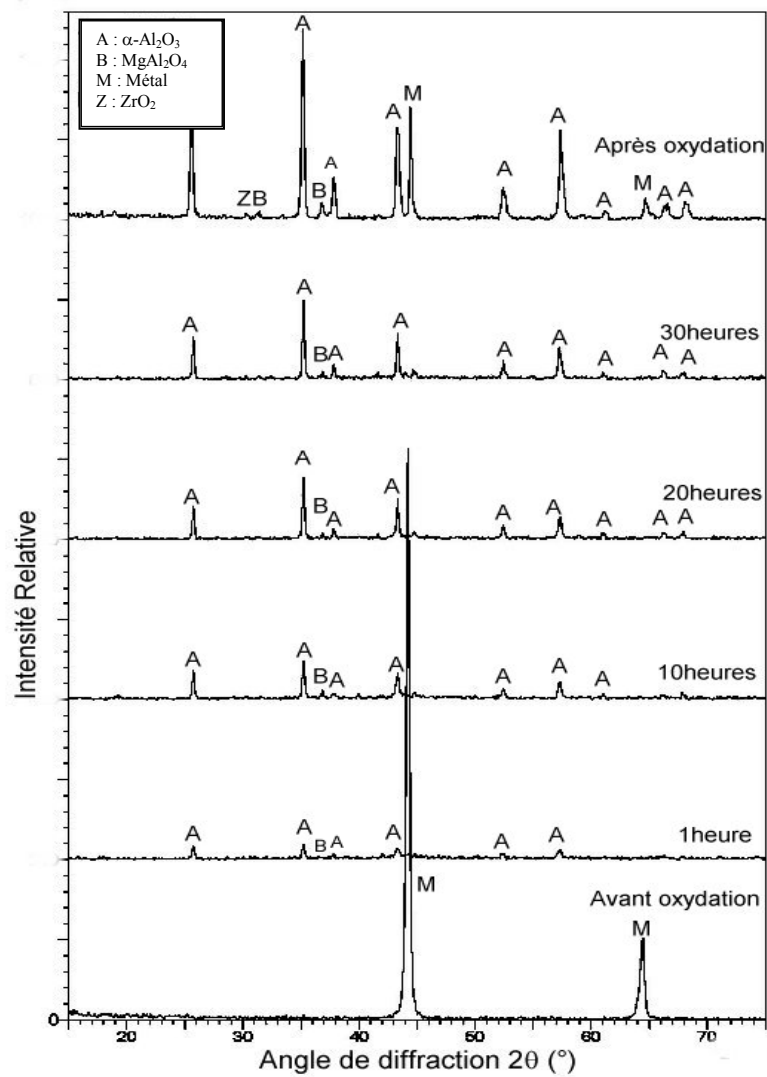
d) DRX *in situ* sur le Gilphal

Figure D1-4 : Analyse DRX *in situ* sur le Gilphal, à 1100°C, pendant 30 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur le Gilphal sont présentés figure D1-4. On enregistre la présence de l'alumine et du spinelle au magnésium dès la première heure d'oxydation. L'oxyde de zirconium, ZrO_2 quadratique (JCPDS 42-1164), n'apparaît qu'après le retour à la température ambiante.

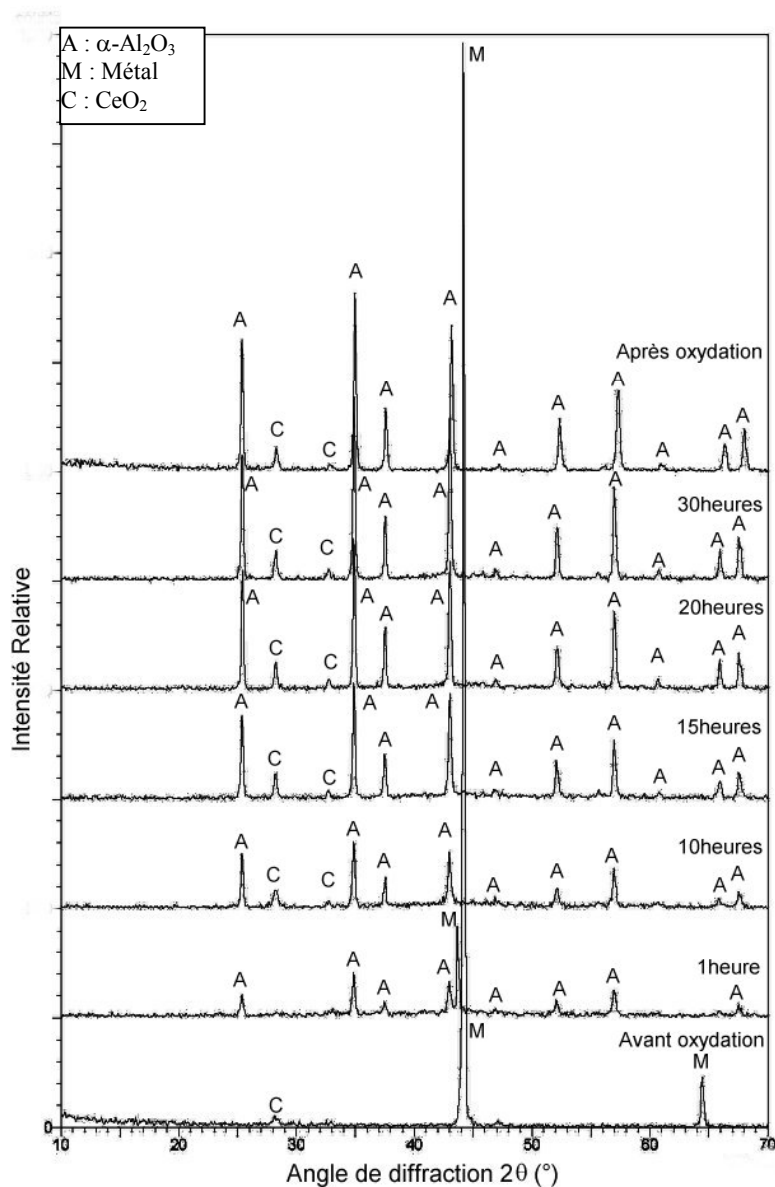
e) DRX *in situ* sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium

Figure D1-5 : Analyse DRX *in situ* sur le FeCrAl_SG_Ce, à 1100°C pendant 30 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium** sont présentés figure D1-5. On note la présence de l'alumine α et de l'**oxyde de cérium CeO_2** (JCPDS 43-1002) tout au long du test. L'**oxyde CeO_2** est déjà présent "avant oxydation" car il est formé lors du recuit sous argon.

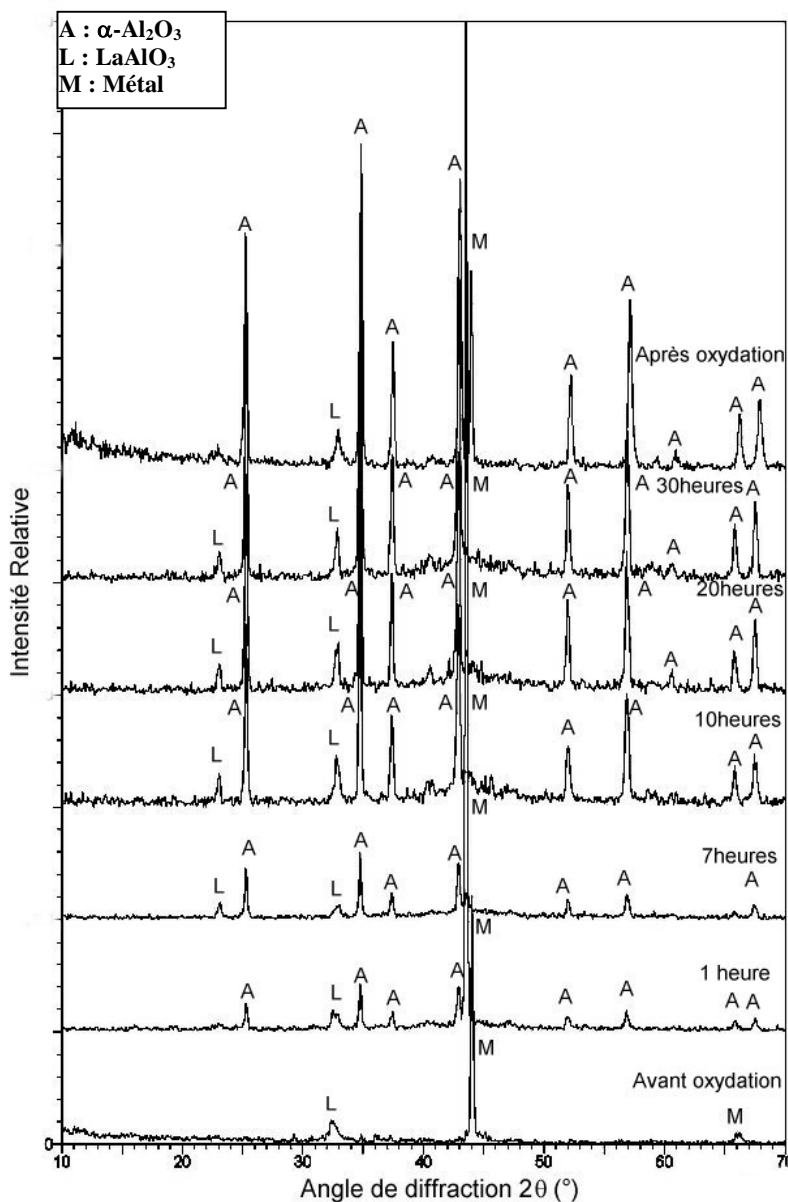
f) DRX *in situ* sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane

Figure D1-6 : Analyse DRX *in situ* sur le FeCrAl_SG_La à 1100°C, pendant 30 h.

Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de **lanthane** sont présentés figure D1-6. L'oxyde mixte **LaAlO₃** (JCPDS 31-0022) est déjà présent "avant oxydation" car il est formé lors du recuit sous argon à 900°C. Cet oxyde est détecté avec l'alumine α dès la première heure d'oxydation et tout au long du test.

D1.2. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1100°C

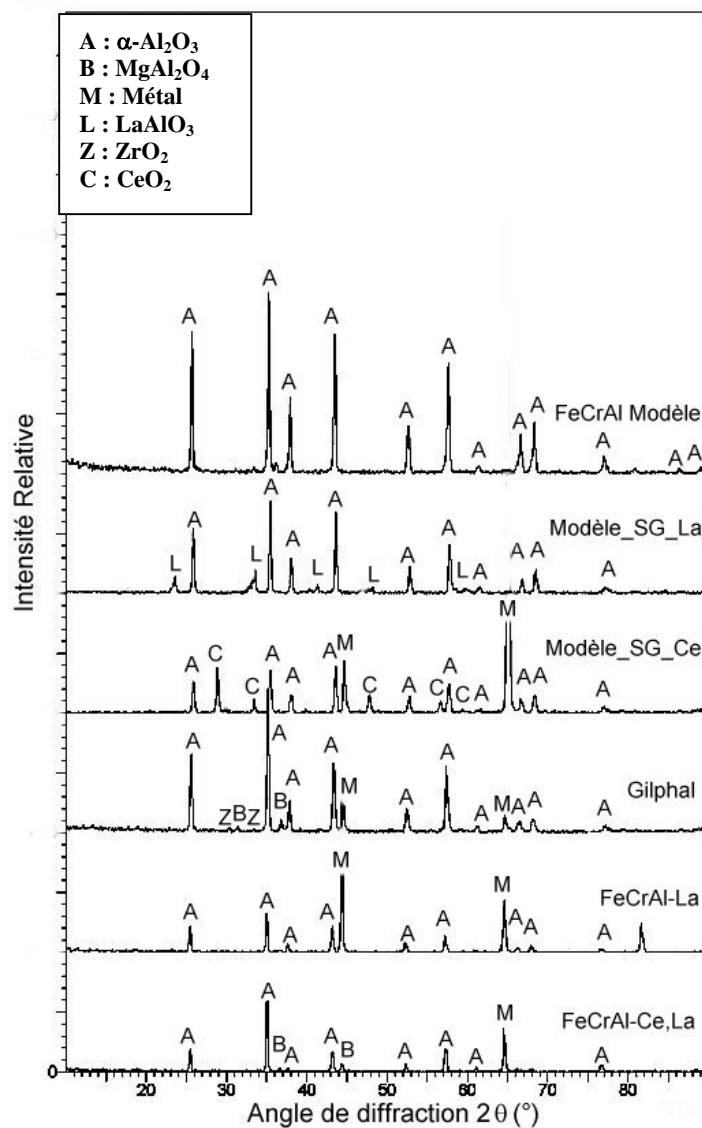


Figure D1-7 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après 90h d'oxydation *isotherme* à 1100°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation isotherme à 1100°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-7. Avec le FeCrAl-modèle et le FeCrAl-La on détecte uniquement la présence de l'alumine- α .

On enregistre la présence de LaAlO_3 sur le FeCrAl-SG-La et la formation de CeO_2 sur le FeCrAl-SG-Ce. Avec le Gilphal, on remarque la présence de ZrO_2 quadratique (JCPDS 42-1164) ; de MgAl_2O_4 et de l'alumine α .

D1.3. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1200°C

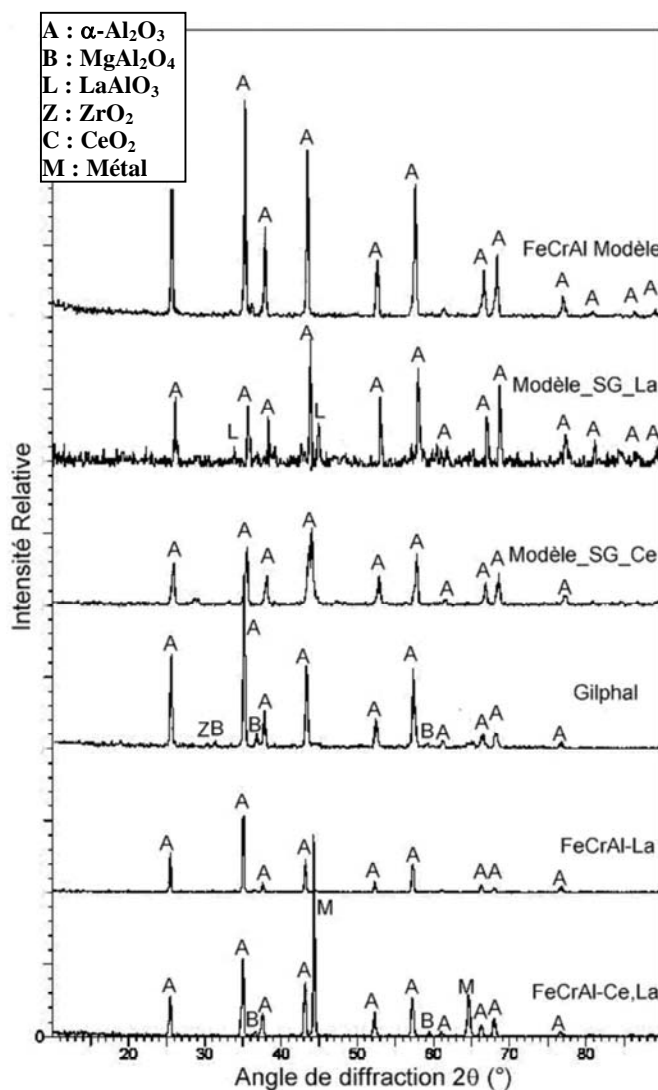


Figure D1-8 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après 90h d'oxydation *isotherme* à 1200°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation isotherme à 1200°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-8. Pour le FeCrAl-modèle et le FeCrAl-La on détecte uniquement la présence de l'alumine- α . On note la présence de LaAlO_3 sur le FeCrAl-SG-La et la formation

de CeO_2 sur le FeCrAl-SG-Ce. Sur le Gilphal on observe la formation de ZrO_2 , MgAl_2O_4 et de l'alumine α .

D1.4. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation isotherme à 1300°C

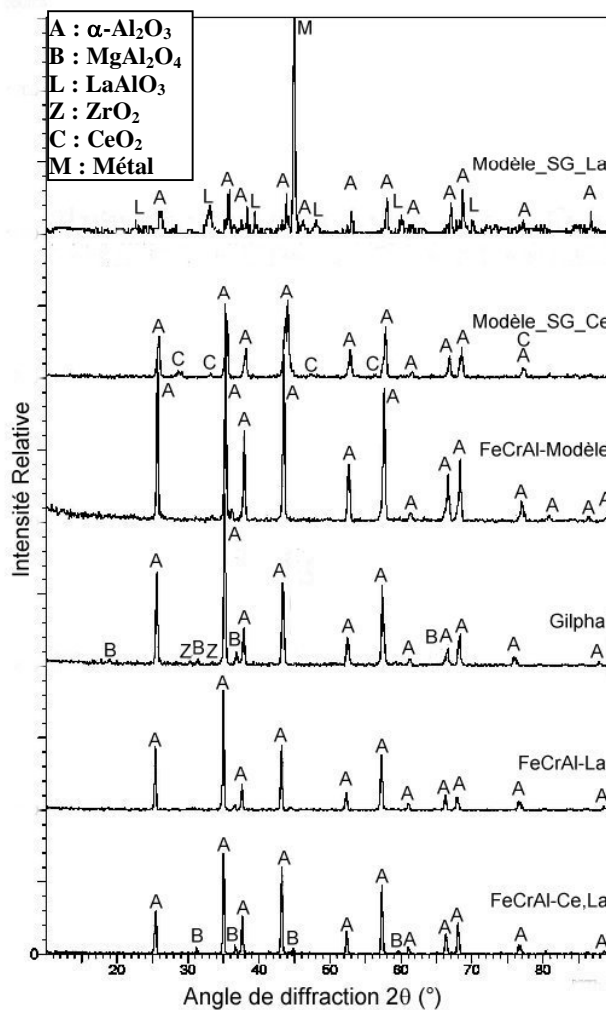


Figure D1-9 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après 90h d'oxydation *isotherme* à 1300°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation isotherme à 1300°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-9. Pour le FeCrAl-modèle et le FeCrAl-La, seule l'alumine- α est présente sur la surface. On enregistre la présence de LaAlO_3 après oxydation isotherme à 1300°C sur le FeCrAl-SG-La et la formation de l'oxyde CeO_2 sur le FeCrAl-SG-Ce. La présence d'un pic intense du métal pour les deux dépôts sol-gel est due au décollement des couches d'oxyde lors

du retour à l'ambiante. Sur le Gilphal on note la formation de ZrO_2 , MgAl_2O_4 et de l'alumine α . Il n'y a pas de décollement de couche sur ce substrat.

D1.5. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1100°C

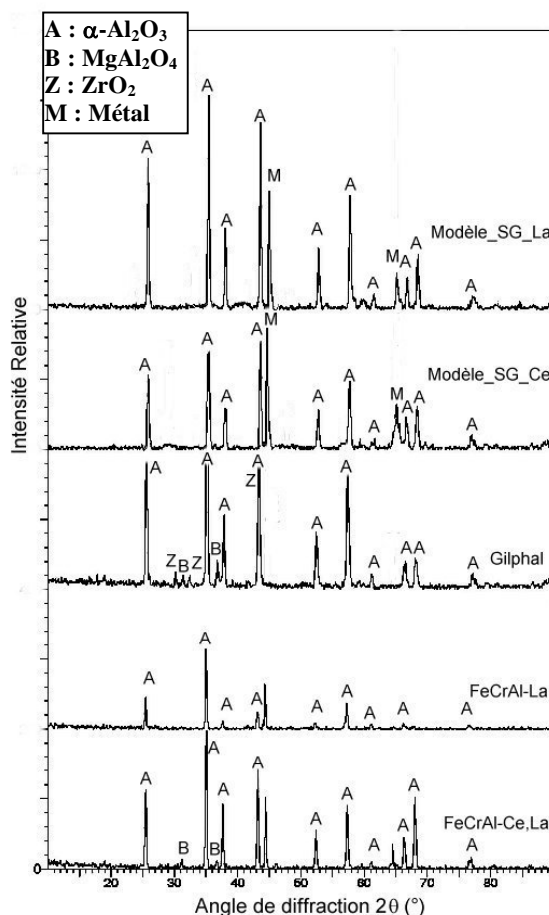


Figure D1-10 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après oxydation **cyclique** à 1100°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation **cyclique** à 1100°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-10. Sur le FeCrAl-La la couche est restée à la surface de l'échantillon ; on note uniquement la présence de l'alumine- α . Avec le FeCrAl-Ce,La on observe un peu de MgAl_2O_4 en plus de l'alumine- α . Sur le Gilphal la couche est adhérente et on enregistre la présence de ZrO_2 , de MgAl_2O_4 et de l'alumine α .

En ce qui concerne les FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel cérium ou lanthane, on observe uniquement la présence de l'alumine α et le pic du métal car la **couche s'est**

partiellement décollée en emportant les oxydes CeO_2 et LaAlO_3 qui ne sont donc plus détectés à la surface.

D1.6. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1200°C

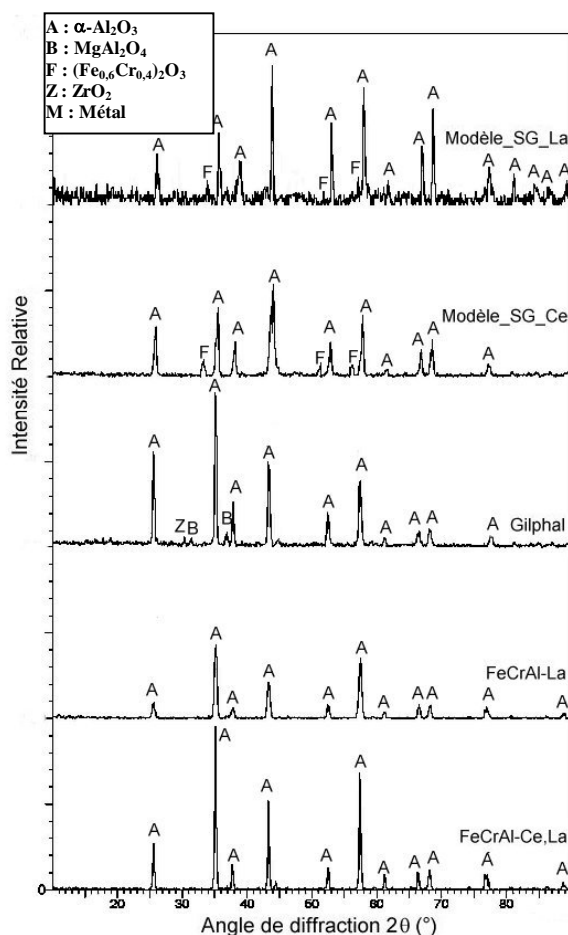


Figure D1-11 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après oxydation **cyclique** à 1200°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation **cyclique** à 1200°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-11. Sur le FeCrAl-La et le FeCrAl-Ce,La on enregistre uniquement la présence de l'alumine α . Le Gilphal présente en plus un peu de ZrO_2 et de MgAl_2O_4 . Ces échantillons n'ont pas subi de pertes de masse au cours du cyclage à 1200°C. Dans le cas des FeCrAl modèles recouverts des dépôts **sol-gel** cérium ou lanthane on enregistre la présence de l'alumine α et l'apparition de l'oxyde $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ (JCPDS 34-0412). La formation de

l'oxyde $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ est dû au fait que ces échantillons ont subi des décollements importants au cours du cyclage et un appauvrissement du substrat en aluminium.

D1.7. Analyses DRX effectuées sur les différents alliages FeCrAl après oxydation Cyclique à 1300°C

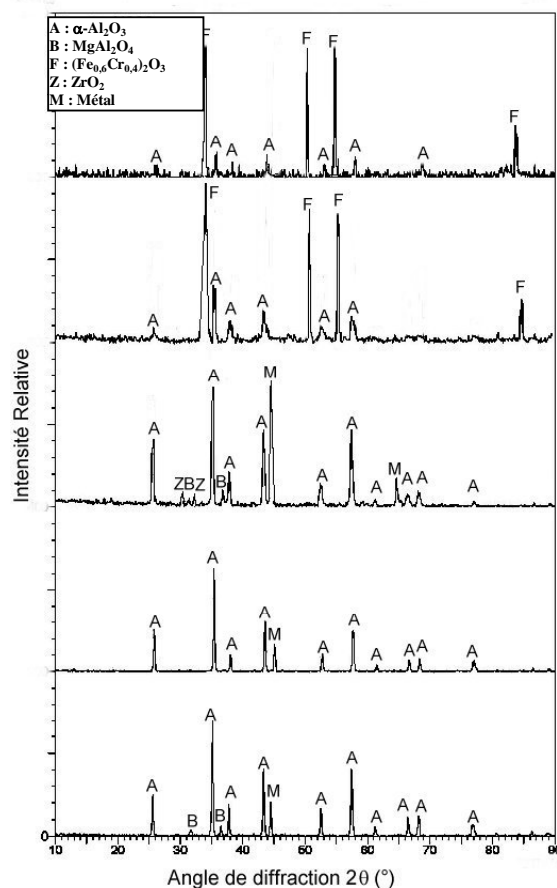


Figure D1-12 : Analyses DRX effectuées sur les alliages après oxydation **cyclique** à 1300°C.

Les diffractogrammes obtenus après oxydation **cyclique** à 1300°C sur les FeCrAl sont présentés figure D1-12. Ils sont assez semblables à ceux obtenus à 1200°C. Les alliages FeCrAl-La et le FeCrAl-Ce,La ne montrent que de l'alumine α . Le Gilphal présente en plus de l'alumine α un peu de ZrO_2 et de MgAl_2O_4 . Ces échantillons ont subi peu de pertes de masse au cours du cyclage à 1300°C.

Pour les FeCrAl modèles recouverts des dépôts **sol-gel** cérium ou lanthane on enregistre la présence de l'alumine α et la présence de l'oxyde $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$. La présence de ce dernier est due au fait que ces échantillons ont subi des décollements au début du cyclage et une oxydation catastrophique par la suite.

Chapitre E1

Morphologie et Analyse Élémentaire FeCrAl

Chapitre E1

RESULTATS EXPERIMENTAUX

MEB - EDS

Les alliages de type FeCrAl

E1-1) Morphologie de la surface des couches d'oxyde

a) FeCrAl-modèle oxydé à 1100, 1200, 1300°C

Nous ne présenterons pas de résultats MEB et EDS concernant cet alliage dans la mesure où la couche d'oxyde se décolle complètement au refroidissement et n'a pas pu être observée.

b) FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C

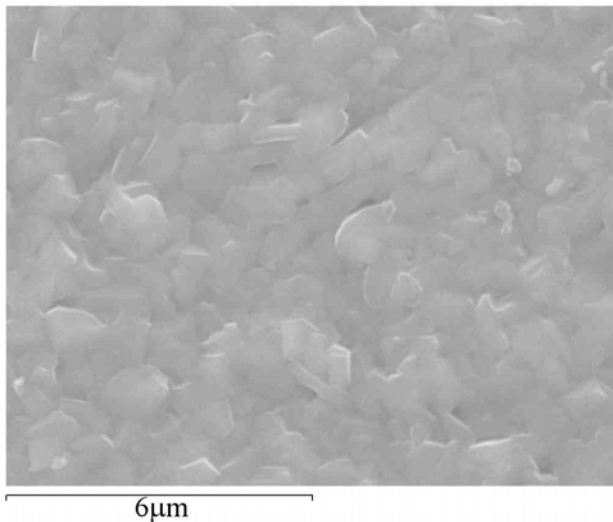


Figure E1-1 : Micrographie de la surface de la couche d'oxyde. "Grains équiaxes" observés après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1100°C pendant 125h.

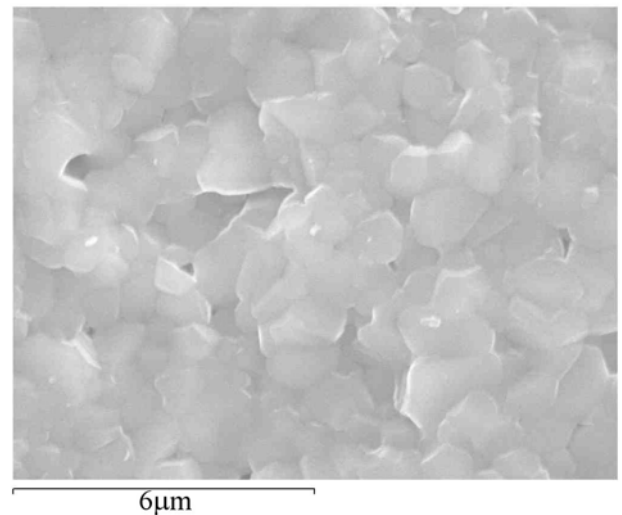


Figure E1-2 : Micrographie de la surface de la couche d'oxyde. "Grains équiaxes" observés après oxydation isotherme du FeCrAl -Ce,La à 1200°C

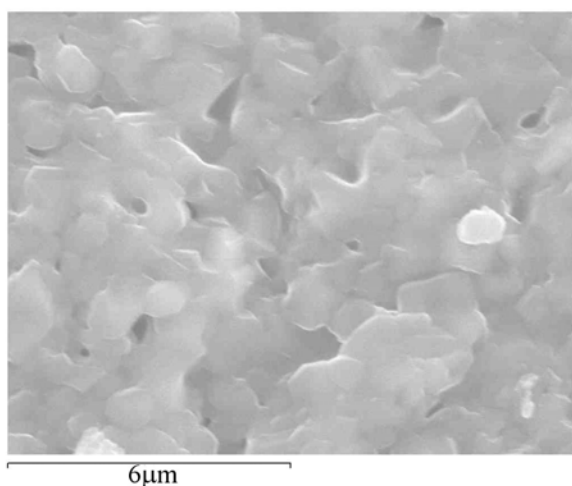


Figure E1-3 : Micrographie de la surface de la couche d'oxyde. "Grains équiaxes" observés après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à **1300°C** pendant 125 h.

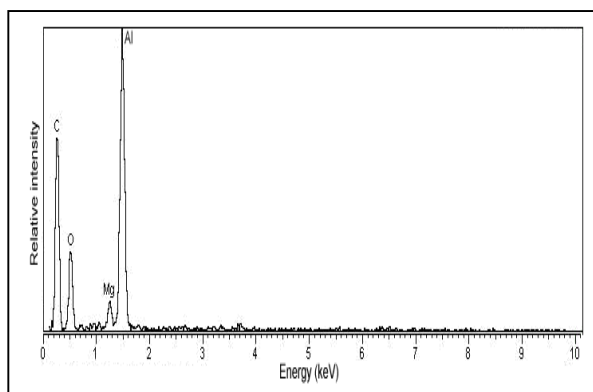


Figure E1-4 : Spectre EDS effectué sur le FeCrAl-Ce,La. Ceux réalisés à 1200 et 1300°C sont identiques à celui là.

Sur le FeCrAl-Ce,La, quand la température augmente les grains d'alumine ont tendance à coalescer pour atteindre une taille maximale de l'ordre de 1µm. La couche d'oxyde est toujours adhérente. Nous n'observons **pas de décollement** après refroidissement et sur le spectre EDS nous détectons uniquement les éléments **aluminium** et **magnésium**, quelle que soit la température en accord avec les résultats de la figure D1-2.

c) Alliage FeCrAl-La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C

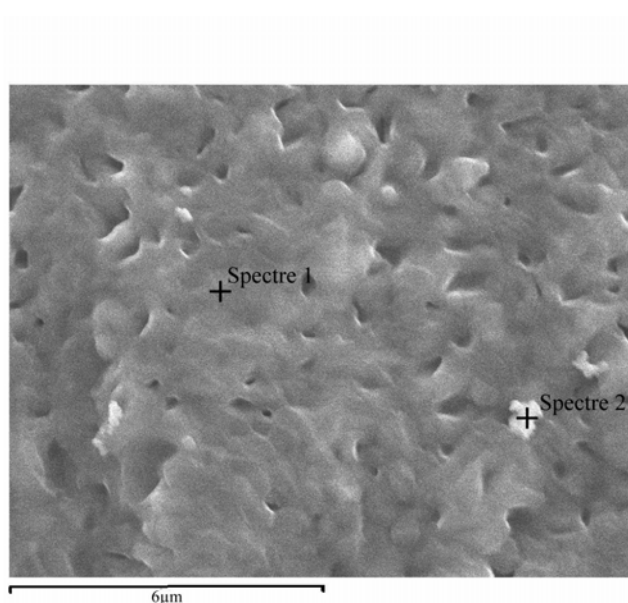


Figure E1-5 : "Structure alvéolée" observée après 90 heures d'oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1100°C, 90h.

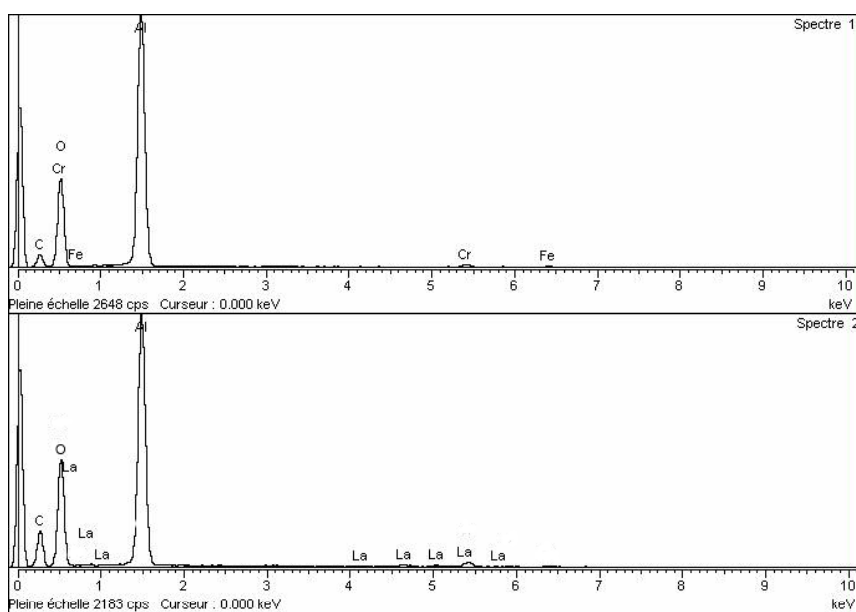


Figure E1-6 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-5 qui montrent que l'on a de l'oxyde d'aluminium et de lanthane.

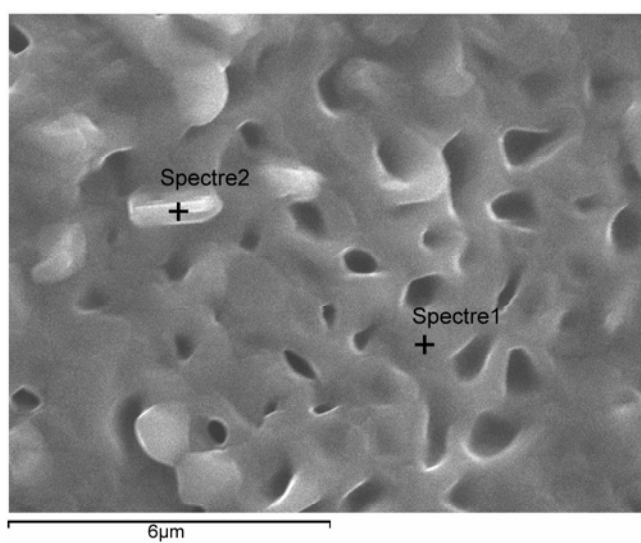
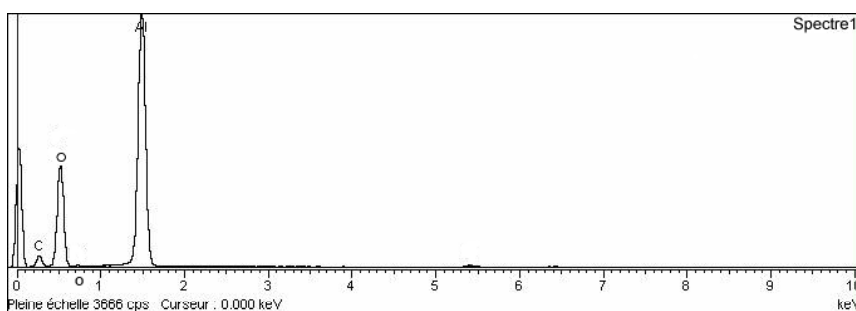


Figure E1-7 : " Structure alvéolée " observée après 90 h d'oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1200°C, 90h.



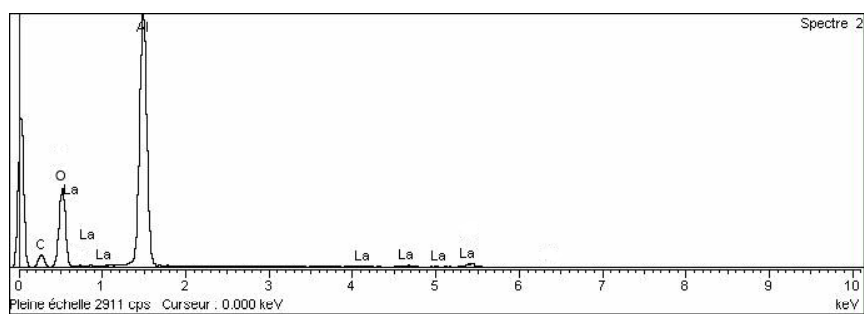


Figure E1-8 : Spectres EDS effectués sur la surface figure E1-7 qui montrent que l'on a de l'aluminium et du lanthane.

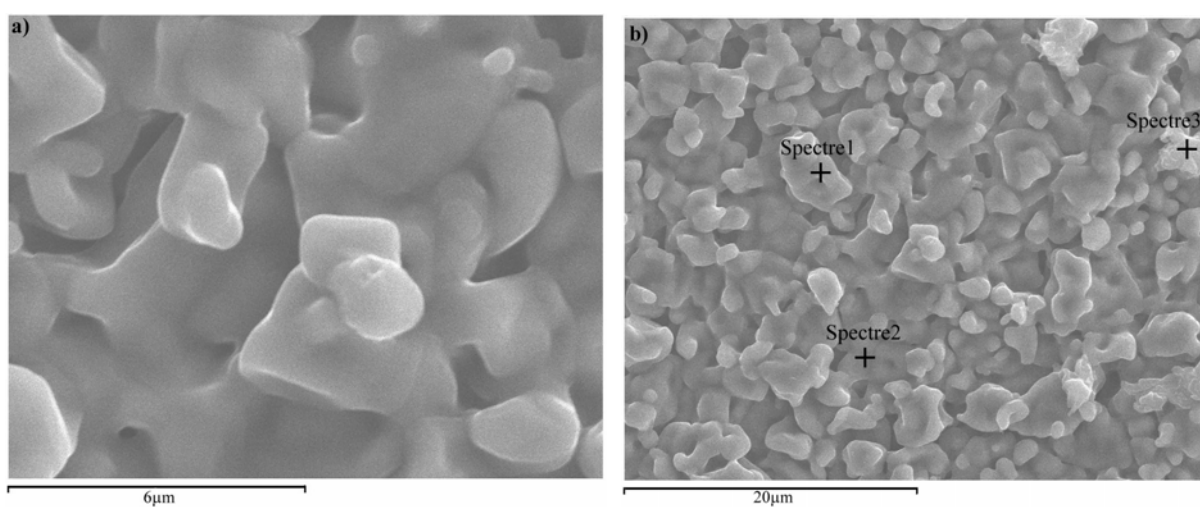
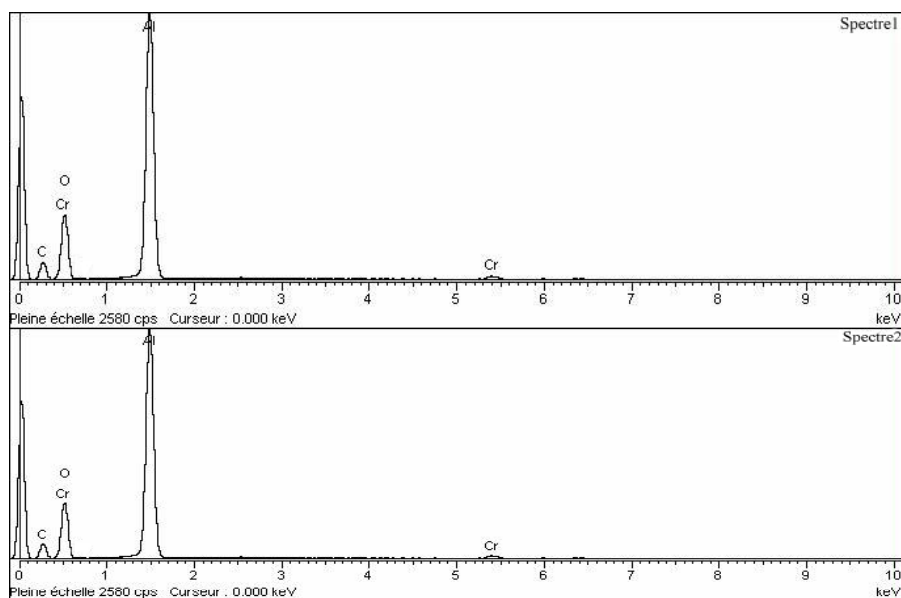


Figure E1-9 : Micrographies obtenues après oxydation isotherme du FeCrAl-,La à 1300°C, pendant 90h (a x 10000 ; b x 3000) .



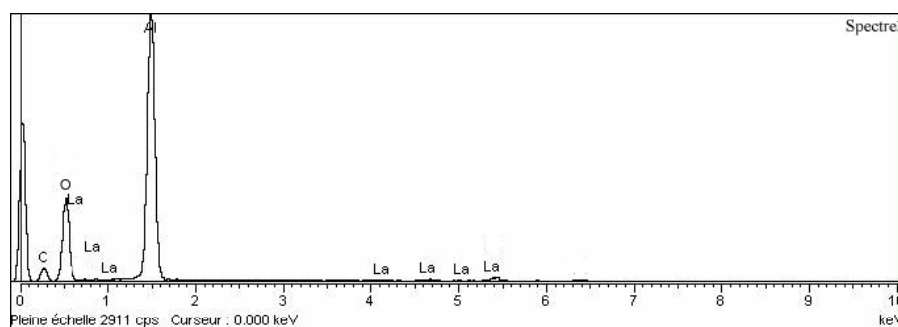


Figure E1-10 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-9 qui montrent que l'on a de l'oxyde d'aluminium et de lanthane.

A partir des analyses effectuées sur l'alliage FeCrAl-La oxydé à 1100, 1200, 1300°C on note que quand la température augmente, les grains d'alumine ont tendance à grossir pour atteindre une taille maximale de l'ordre de 3µm. La **couche d'oxyde** reste **adhérente** et ne présente pas de décollement après refroidissement à toute température. A la surface de la couche d'oxyde, on observe une structure beaucoup **plus alvéolée** que dans le cas de l'alliage FeCrAl-Ce,La. Les analyses EDS montrent la présence du **lanthane dans des grains isolés** à la surface de la couche d'oxyde formée à 1100, 1200 et 1300°C. Il n'y a pas d'augmentation de la présence du lanthane en surface pour les températures plus élevées.

d) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C

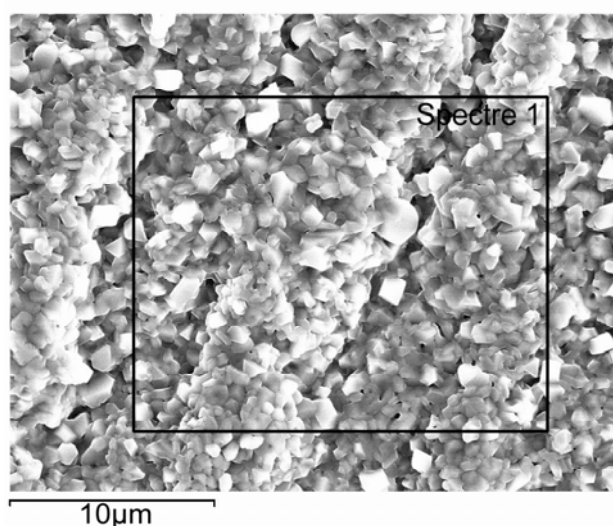


Figure E1-11 : Micrographie obtenue après oxydation isotherme du Gilphal à 1100°C, pendant 100 h.

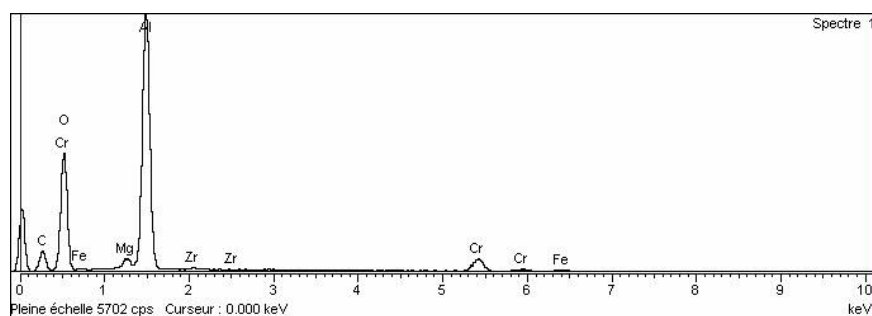


Figure E1-12 : Spectre EDS effectué sur la figure E1-11 qui montre la présence de l'oxyde d'aluminium, du magnésium, du **chrome** et du **zirconium**.

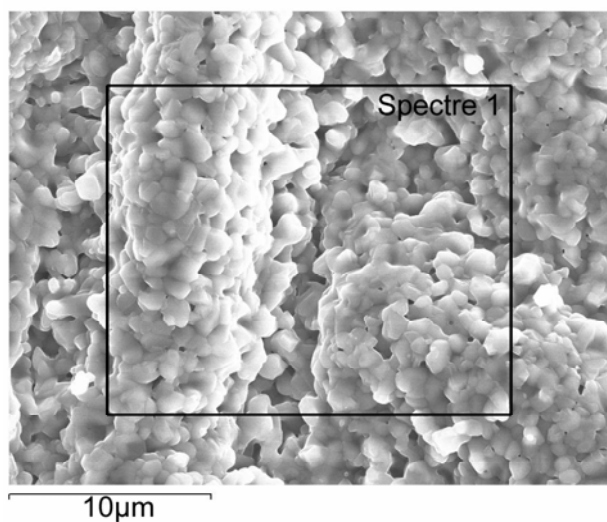


Figure E1-13 : Micrographie obtenue après oxydation isotherme du Gilphal à 1200°C pendant 100h.

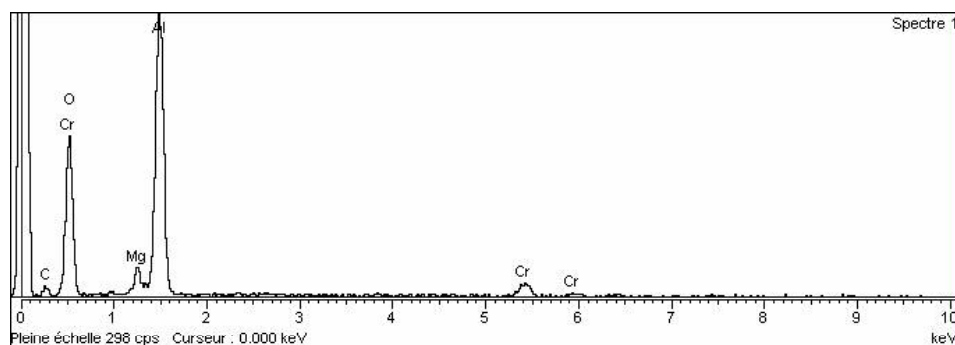


Figure E1-14 : Spectre EDS effectué sur la figure E1-13 qui montre la présence de l'aluminium, du chrome et du **magnésium**.

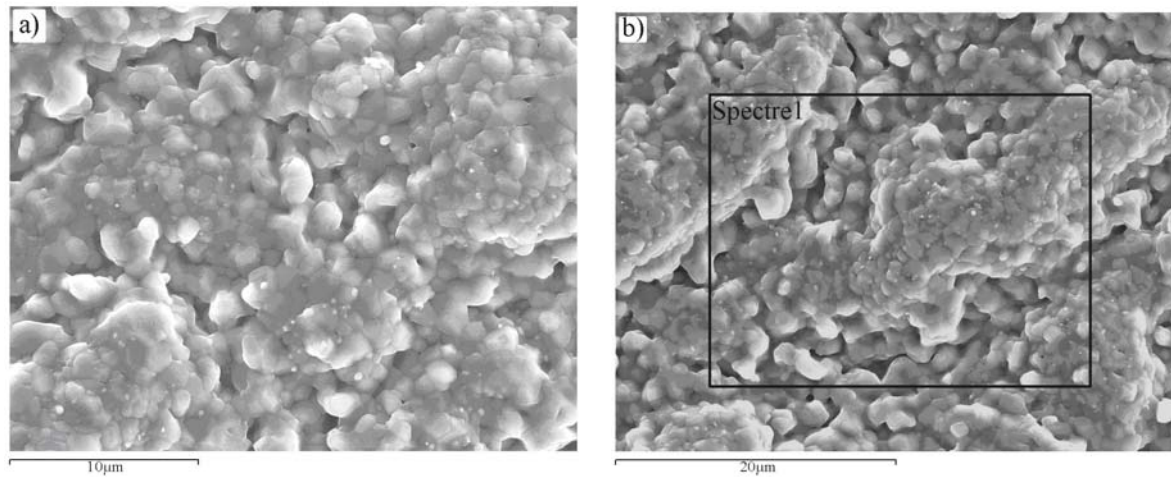


Figure E1-15 : Surface observée après oxydation isotherme du Gilphal à 1300°C pendant 100h (a x 7000 b x 4000).Tendance à former des *convolutions*.

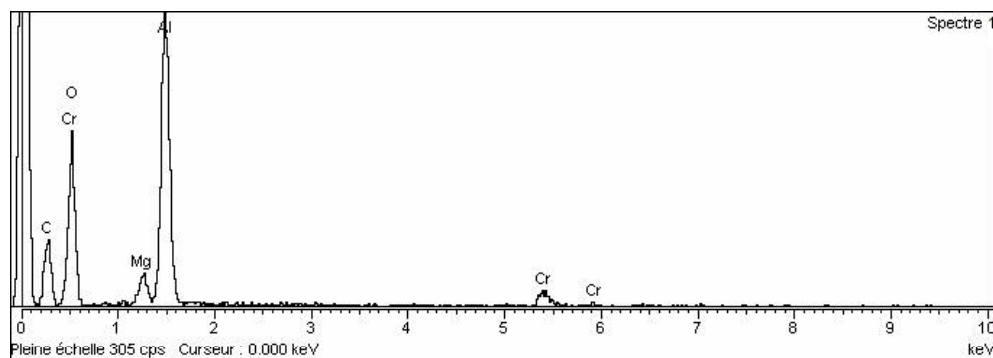


Figure E1-16 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-15 qui montrent que l'on a de l'oxyde d'aluminium, du *chrome* et du *magnésium*.

Concernant les couches d'oxyde formées sur le **Gilphal**, la taille des grains d'alumine **évolue peu avec la température**. On ne dépasse pas une taille de grain de 1 µm à 1300°C.

La surface de la couche montre **plus de convolutions** que pour les alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La . La **présence du chrome** semble **plus importante** que sur les alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La. On ne note **pas de décollement** des couches d'alumine après refroidissement quelle que soit la température. La présence du **magnésium** semble **plus importante quand la température augmente**. Sa **diffusion** vers l'interface **externe** est favorisée par les températures les plus élevées. Le **zirconium** est seulement détecté à la température la plus basse. Cet élément est présent à l'interface interne (figure E1-43), il se trouve **masqué par des couches plus épaisses** formées à 1200 et 1300°C.

e) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, oxydé à 1100, 1200, 1300°C

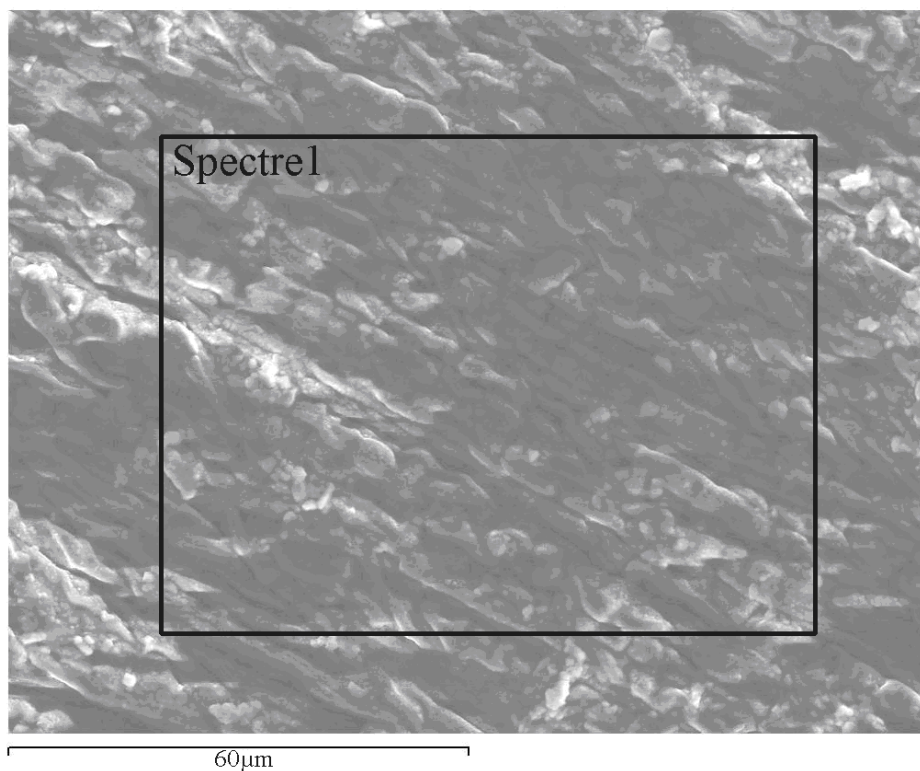


Figure E1-17 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, à 1100°C, pendant 90h.

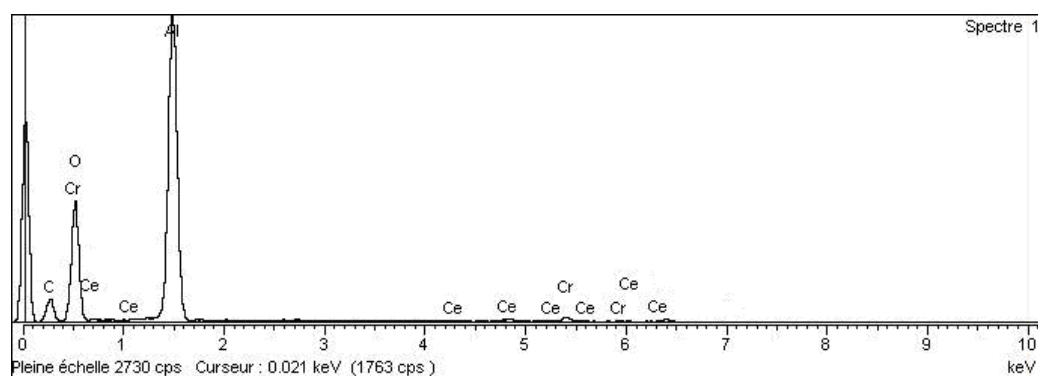


Figure E1-18 : Spectre EDS effectué sur la couche, figure E1-17. Il montre que l'on a de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de cérium à la surface.

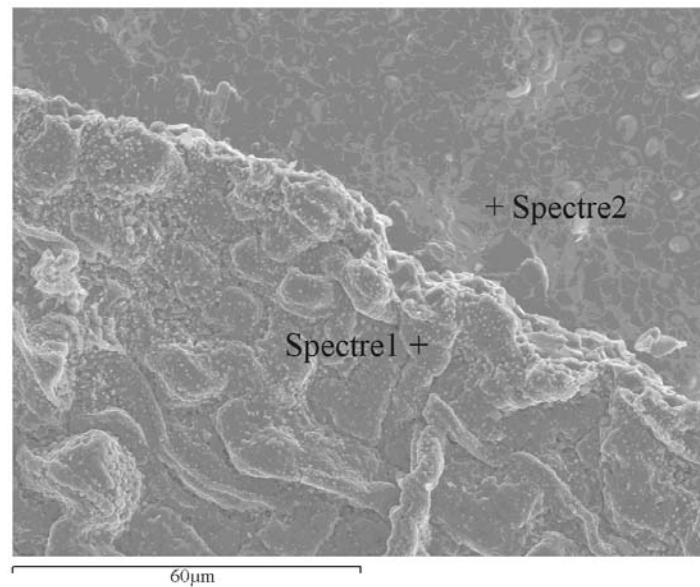


Figure E1-19 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, à 1200°C, pendant 90h.

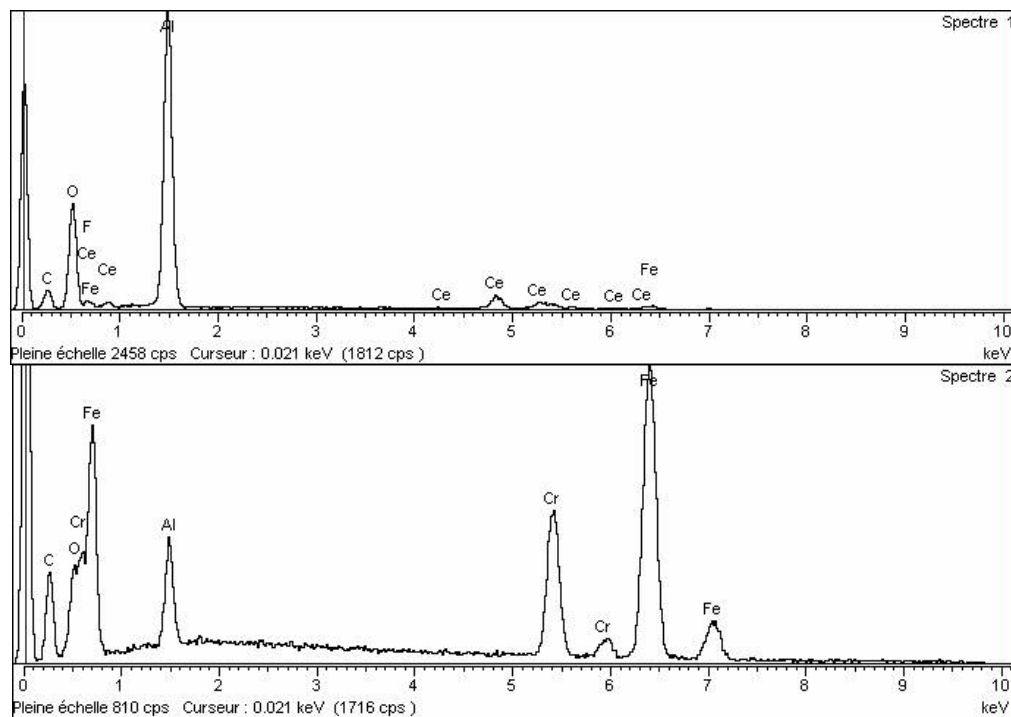


Figure E1-20 : Spectres EDS effectués sur la micrographie de la surface figure E1-19. On note la présence de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de cérium sur le spectre 1. Le spectre 2 est réalisé sur une partie de la surface où la couche s'est décollé (nous retrouvons tous les éléments de l'alliage).

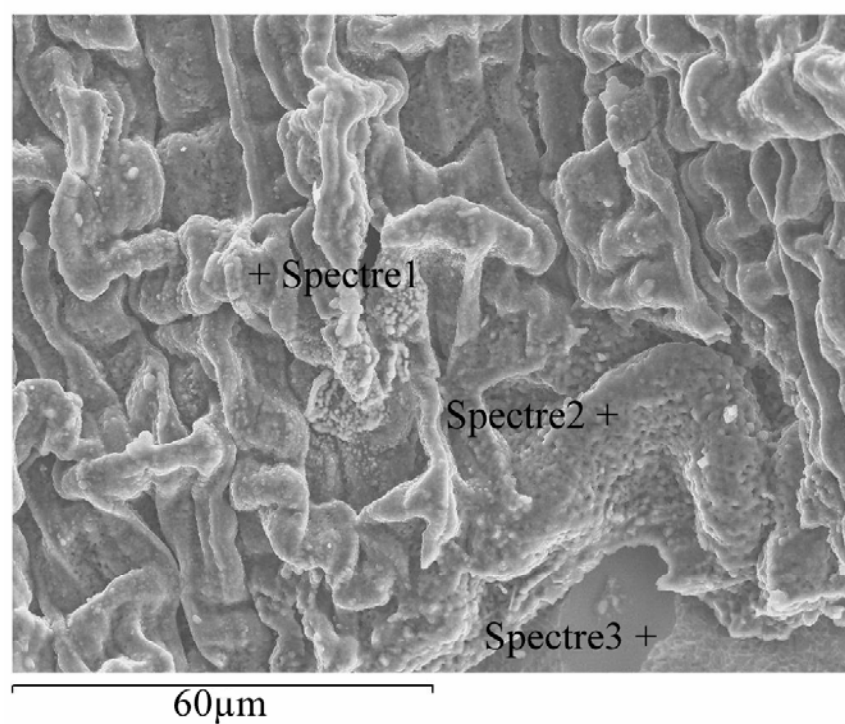
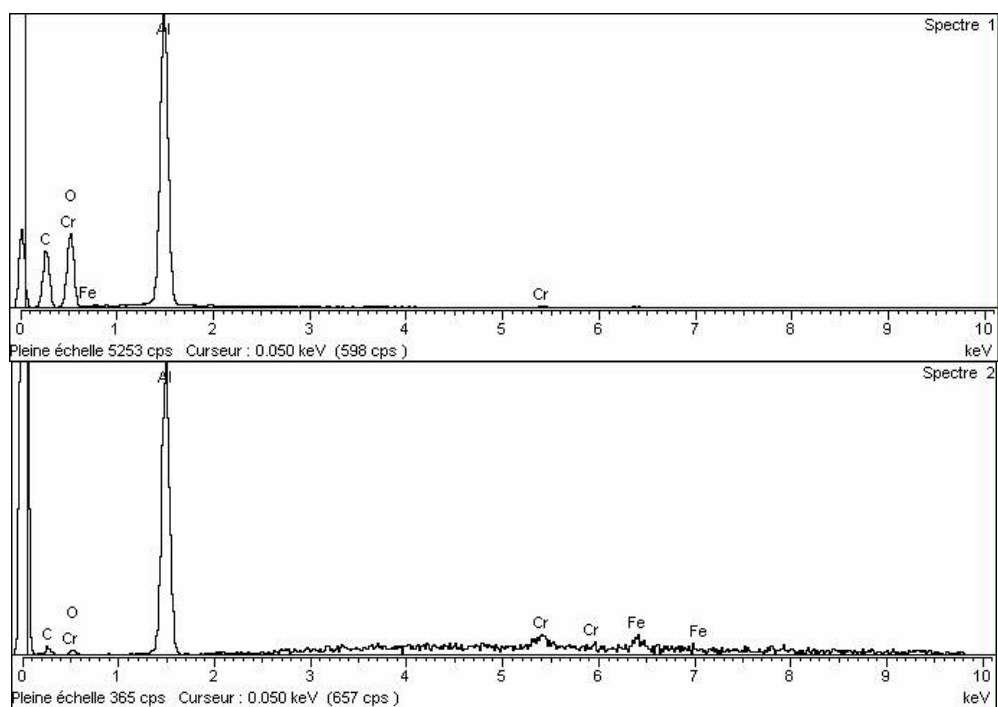


Figure E1-21 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, à 1300°C, pendant 90h.



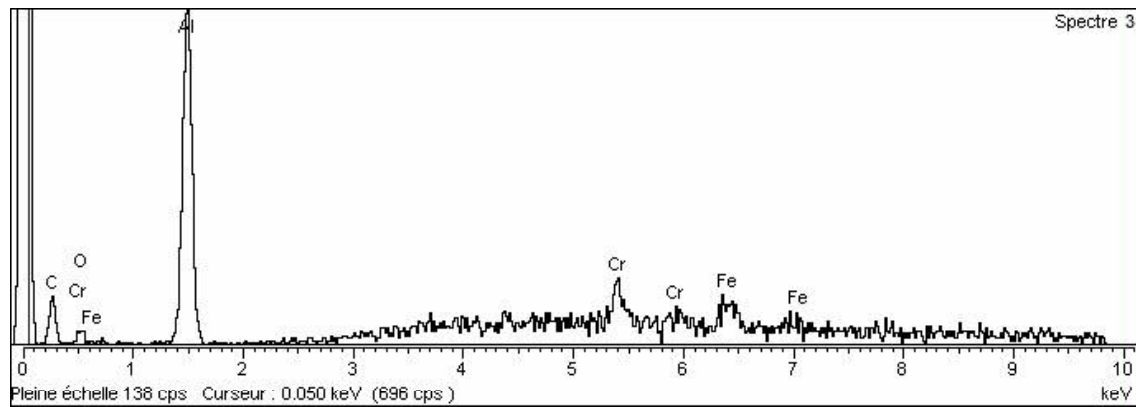


Figure E1-22 : Spectres EDS effectués sur la micrographie présentée figure E1-21.

La surface des échantillons recouverts d'un dépôt **sol-gel de cérium** présente des **convolutions** d'autant plus prononcées que la température augmente. A **1200 et 1300°C** des portions de la **couche d'oxyde** se sont **décollées**.

A 1100 et 1200°C, les analyses EDS montrent que le **cérium est présent à l'interface externe** de la **couche** principalement constituée **d'alumine**. A 1300°C, le cérium n'est pas retrouvé à la surface. L'oxyde **CeO₂** s'est **décollé** de la surface lors du refroidissement.

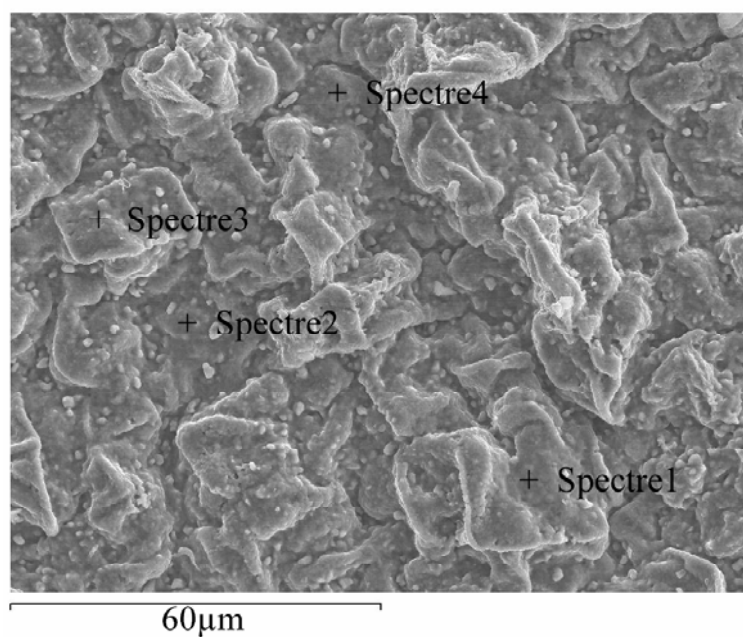
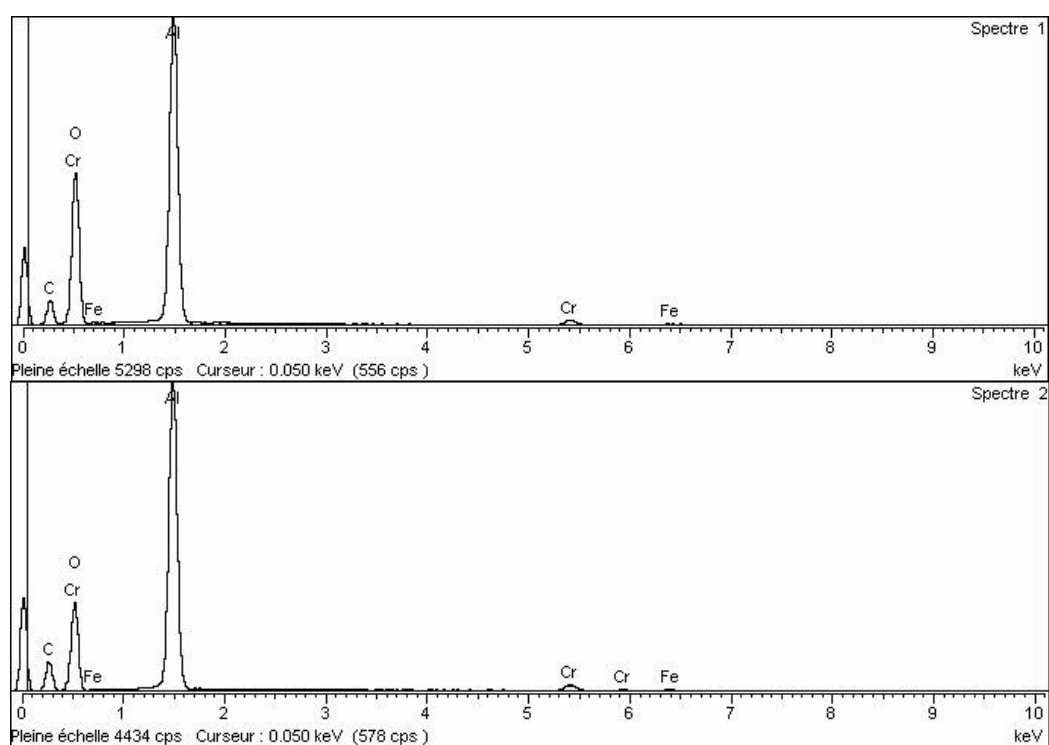
f) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, oxydé à 1100, 1200, 1300°C

Figure E1-23 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, à 1100°C, pendant 90h.



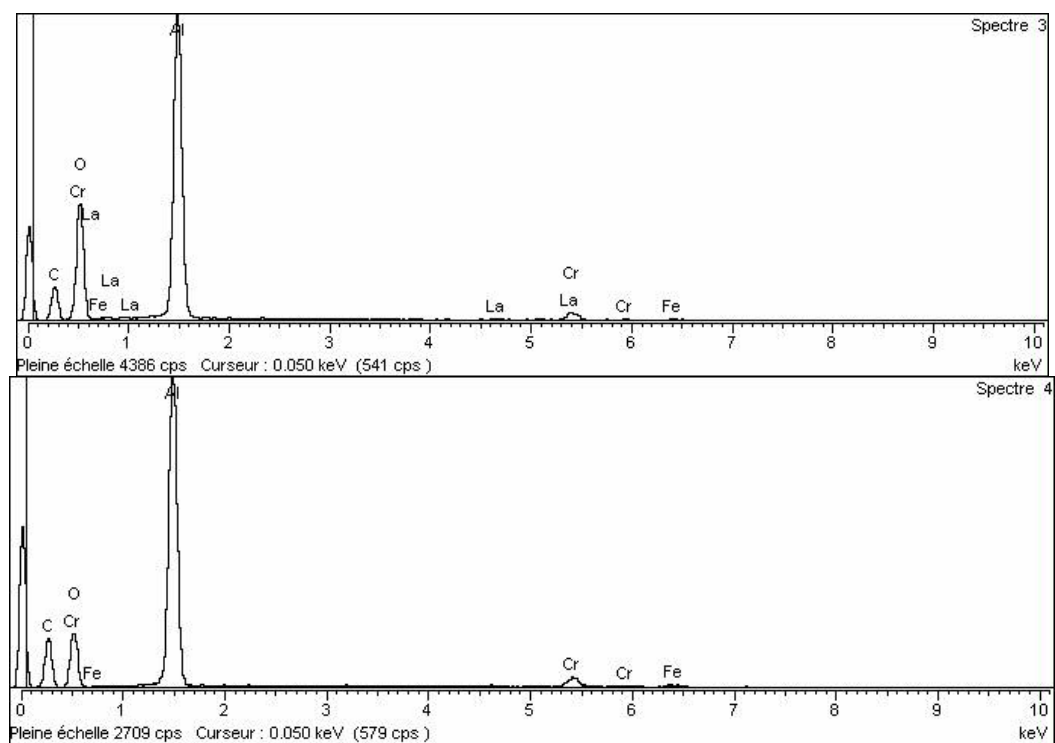


Figure E1-24 : Spectres EDS effectués sur la micrographie de la surface (figure E1-23). On retrouve un *peu de lanthane* sur le spectre 3.

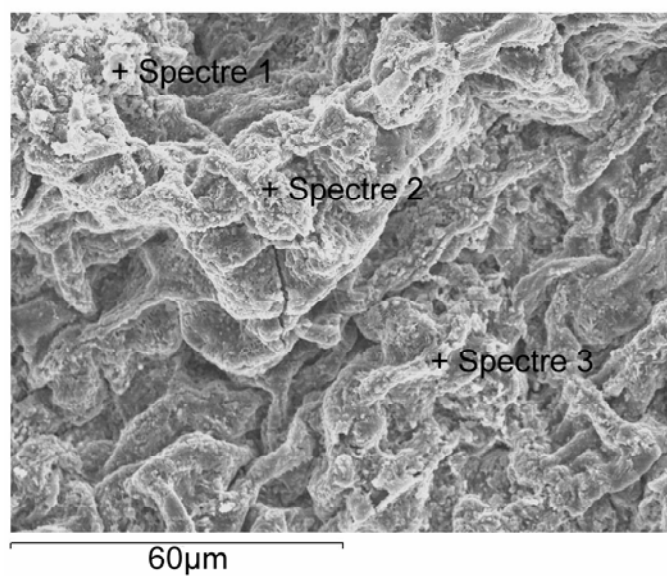


Figure E1-25 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, à 1200°C, pendant 90h.

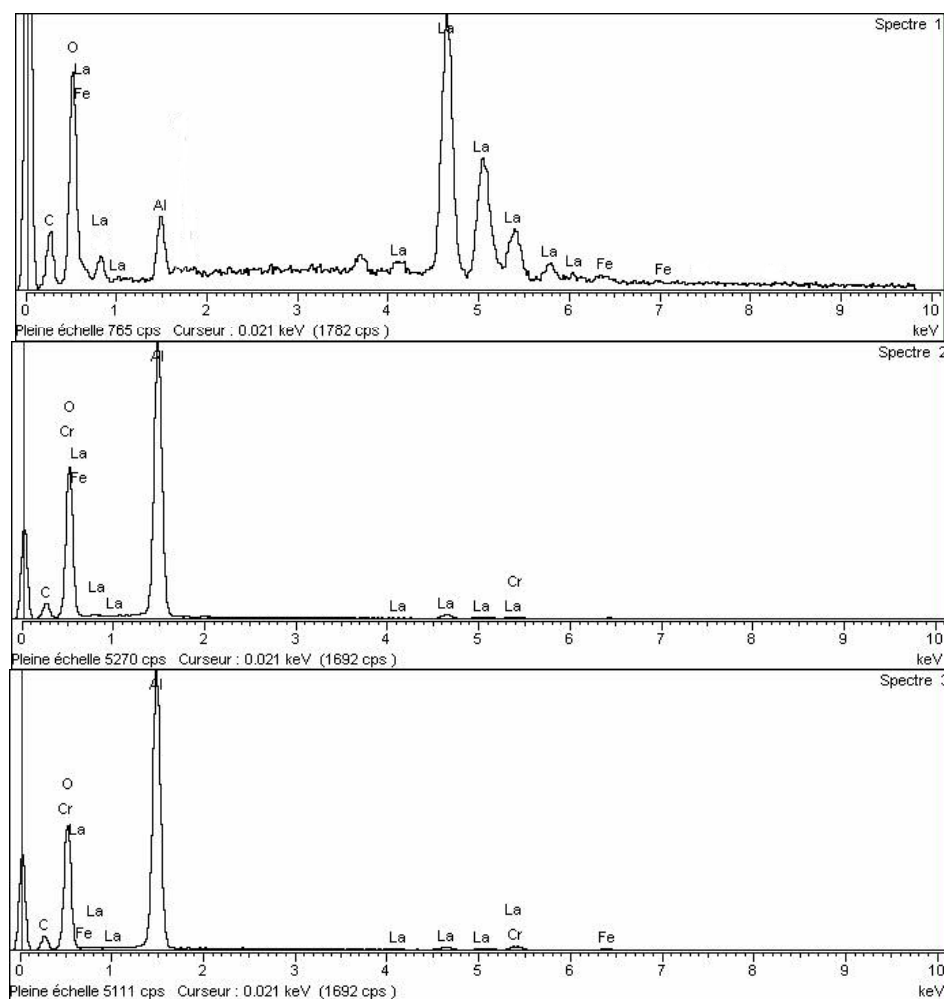


Figure E1-26 : Spectres EDS effectués sur la micrographie de la surface de la figure E1-25. A 1200°C le lanthane est retrouvé sur toute la surface de la couche d'oxyde.

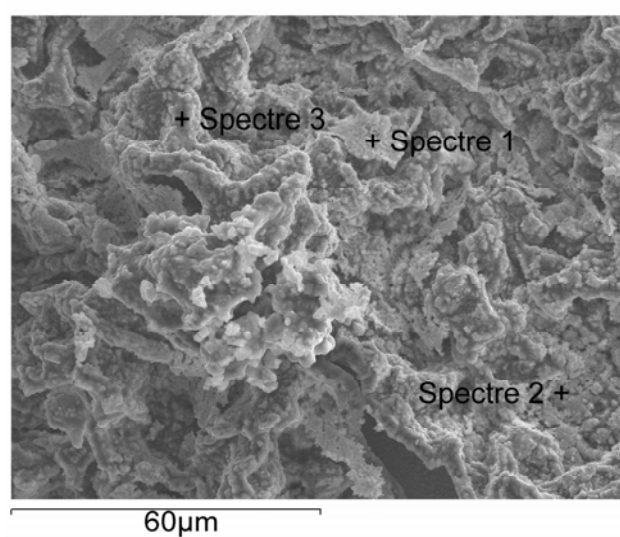


Figure E1-27 : Micrographie de la surface obtenue après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, à 1300°C, pendant 90h.

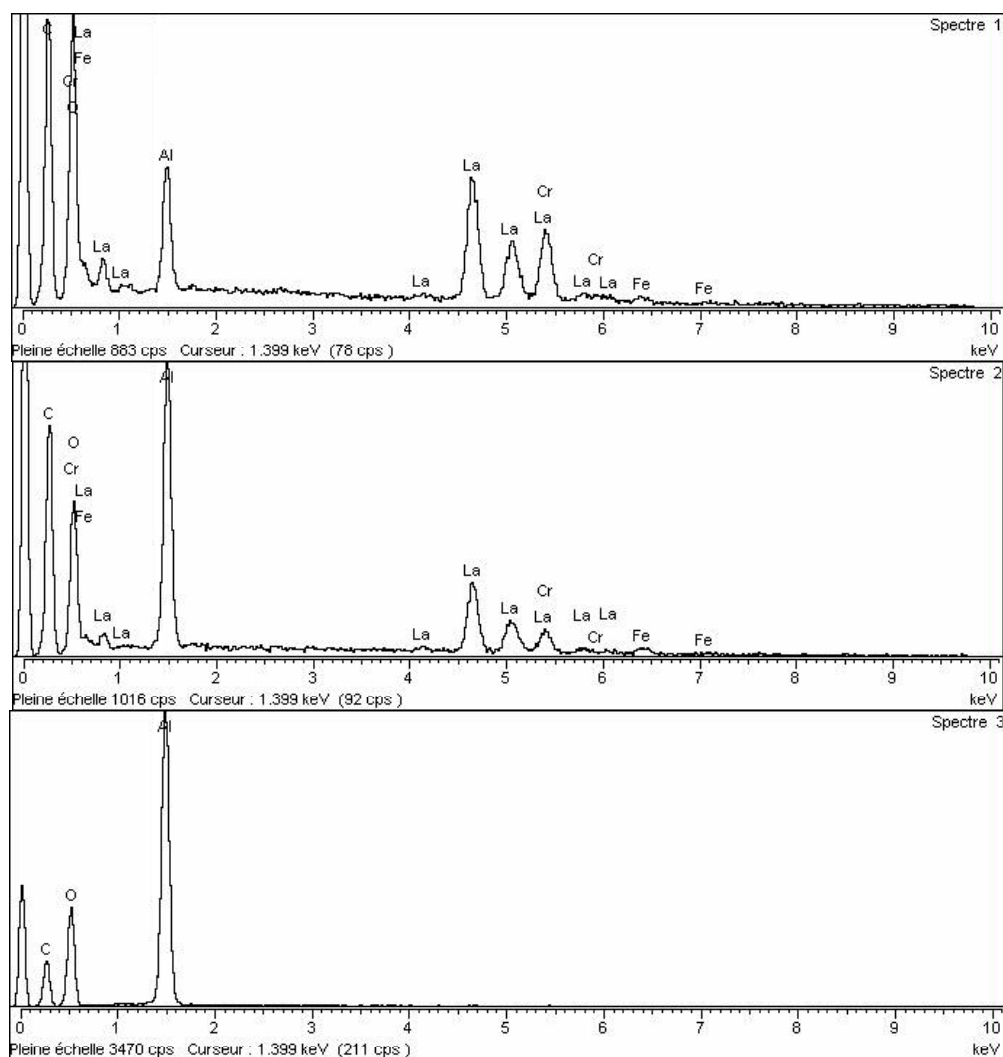


Figure E1-28 : Spectres EDS effectués sur la micrographie de la surface de la figure E1-27. A 1300°C le lanthane est facilement détecté à la surface de la couche d'oxyde.

Les micrographies de la surface des échantillons recouverts d'un dépôt **sol-gel de lanthane** montrent que la couche présente des **convolutions**. La couche d'oxyde n'est pas totalement adhérente. A 1200 et 1300°C, les analyses EDS montrent que le **lanthane est très présent à l'interface externe** de la couche. Par contre, à 1100°C le lanthane est presque **absent** de la surface de la couche d'alumine.

E1-2) Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde

a) Alliage FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C

Les figures E1-29, E1-31 et E1-33 montrent les coupes transversales observées après oxydation isotherme du **FeCrAl-Ce,La** à 1100, 1200 et 1300°C, pendant 125 heures.

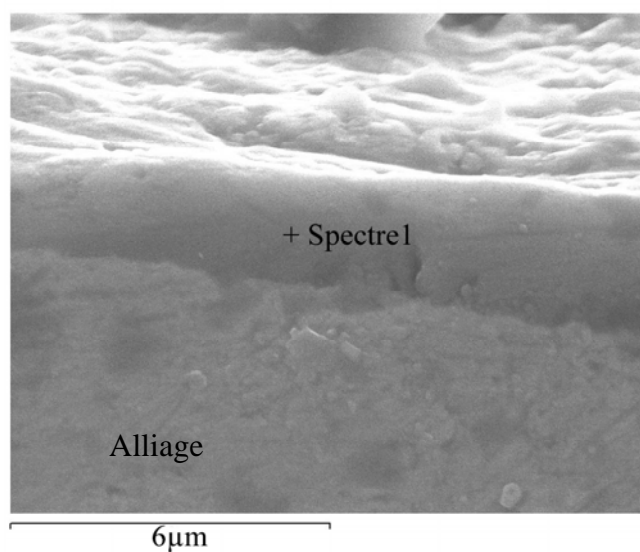


Figure E1-29 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1100°C pendant 125h.

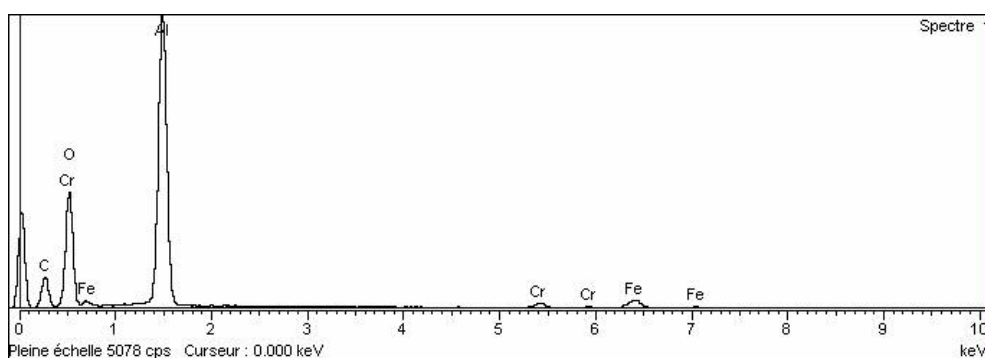


Figure E1-30: Spectre EDS effectué sur la coupe transversale de la figure E1-29.

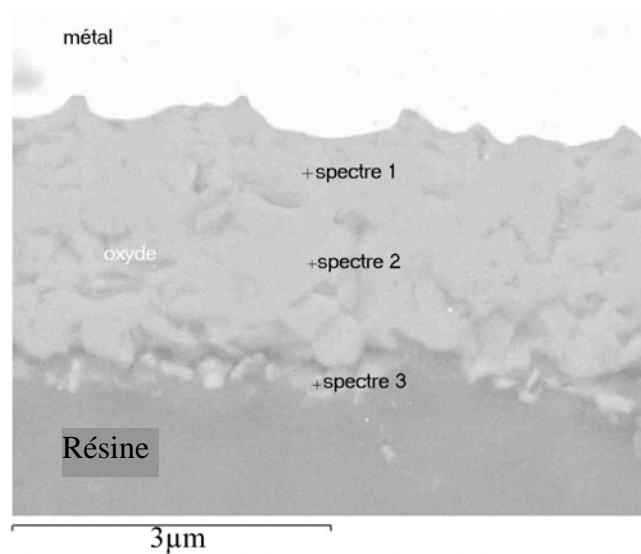
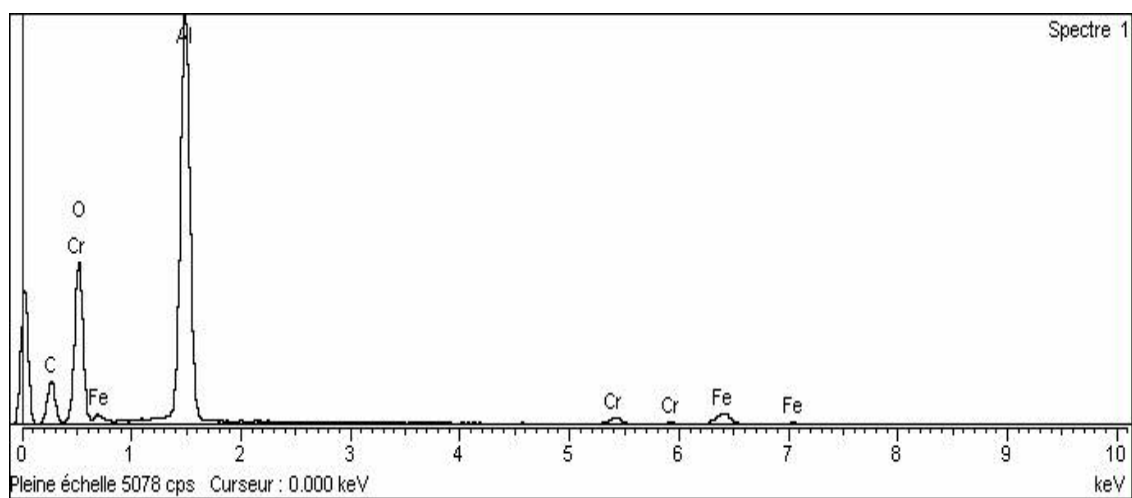


Figure E1-31 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1200°C pendant 125h.



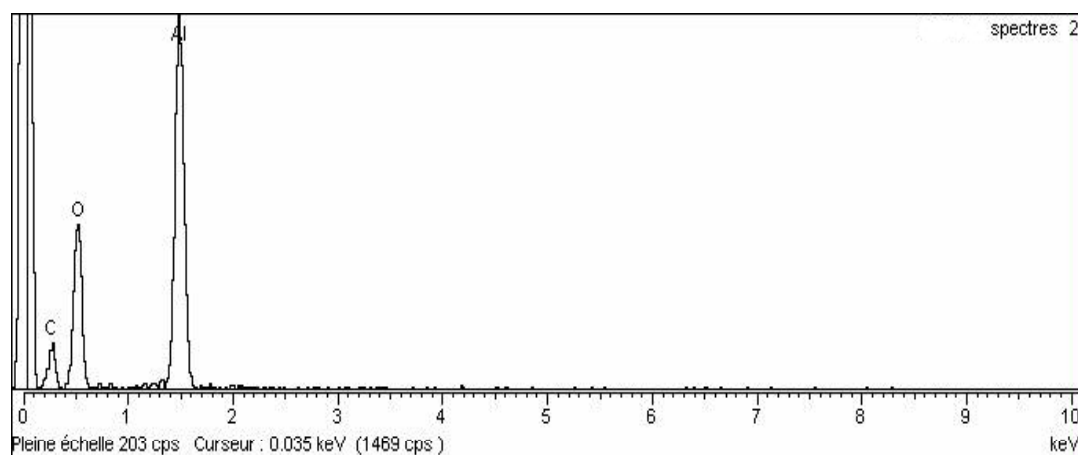


Figure E1-32: Spectre EDS effectué sur la coupe transversale de la figure E1-31.

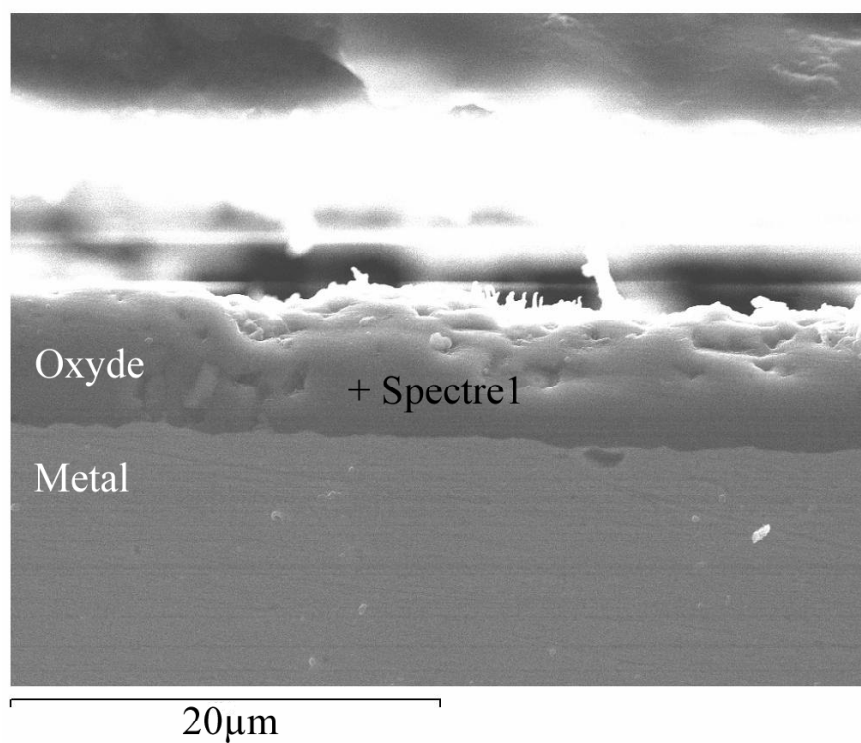


Figure E1-33 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1300°C pendant 125h.

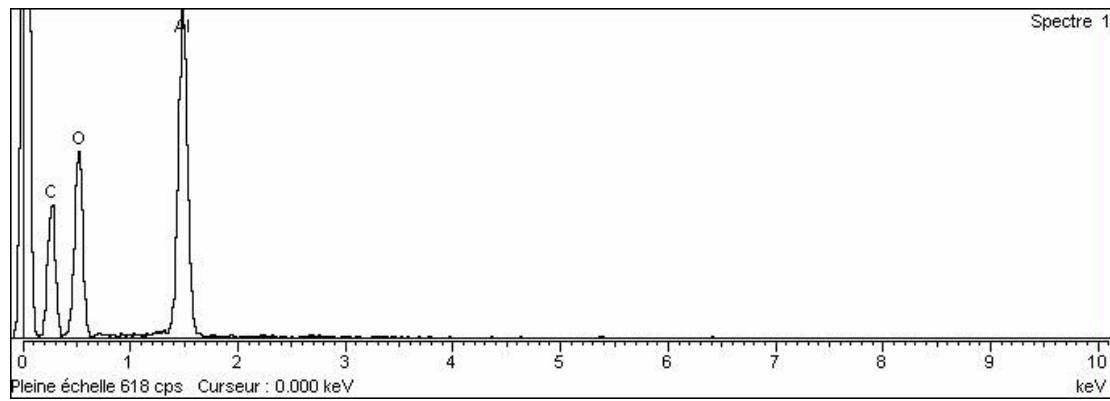


Figure E1-34 : Spectre EDS effectué sur la coupe transversale de la figure E1-33

L'observation des coupes transversales de l'alliage **FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200 et 1300°C**, indique que dans tous les cas la **couche** d'alumine reste bien **adhérente** au substrat avec une interface interne plane. Les analyses EDS montrent que le **magnésium** est parfois présent à la l'interface externe. Cet alliage en contient seulement 0.0050 % en masse mais il semble que cet élément diffuse facilement au travers de la couche d'alumine.

Les couches d'alumine ont une épaisseur de l'ordre de 10 μm à 1200 et 1300°C. A 1100°C la couche d'oxyde ne fait que 3 μm d'épaisseur.

Les analyses EDS ne permettent **pas de retrouver** les éléments **cérium et lanthane** aux interfaces et à l'intérieur de la couche. Ces éléments, peu présents dans l'alliage, **ne s'accumulent pas suffisamment** aux joints de grains et aux interfaces pour être détectés après oxydation par analyse EDS.

b) Alliage FeCrAl-La oxydé à 1200 et 1300°C (coupes transversales)

La figure E1-35 montre la coupe transversale observée après oxydation isotherme du **FeCrAl-La** à 1200°C, pendant 90 heures.

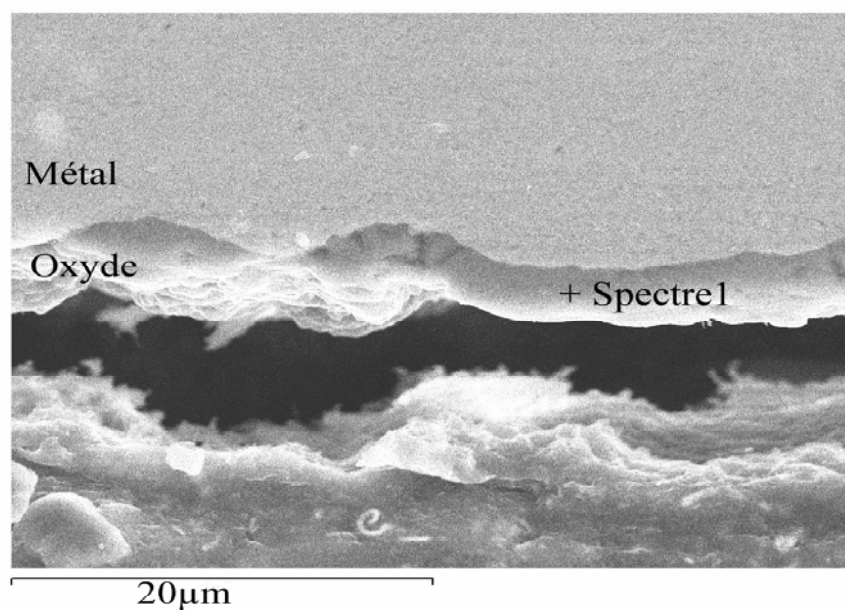


Figure E1-35 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1200°C, pendant 90h.

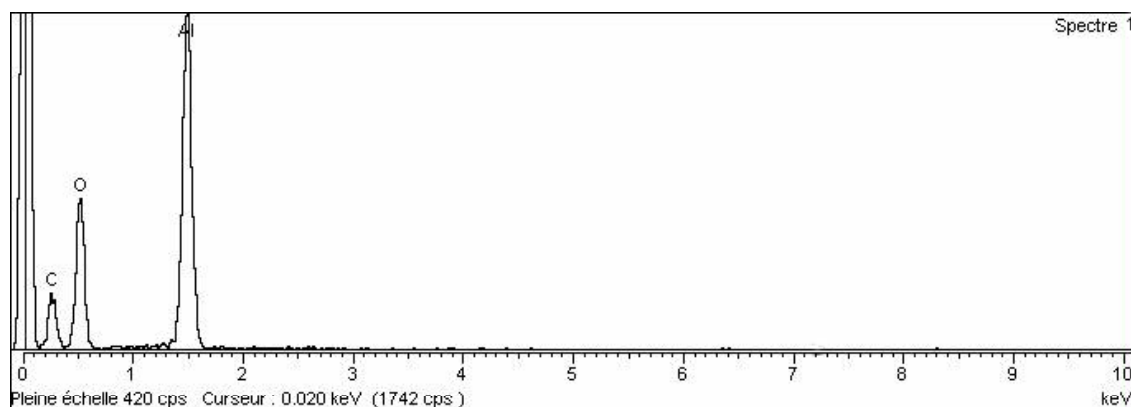


Figure E1-36 : Spectre EDS effectué sur la coupe transversale de la figure E1-35.

L'observation de la coupe transversale de l'alliage **FeCrAl-La oxydé à 1200°C** indique que la couche d'alumine reste bien **adhérente** au substrat. La couche d'alumine a une épaisseur de l'ordre de 5 µm.

Les analyses EDS ne permettent **pas de retrouver** le **lanthane** aux interfaces et à l'intérieur de la couche. Cet élément est peu présent (300 ppm) dans l'alliage de départ et ne diffuse pas assez aux interfaces et aux joints de grains pour être détecté après oxydation par analyse EDS de la couche d'oxyde. On remarquera que cet élément était détecté seulement de façon ponctuelle lors des analyses de surface.

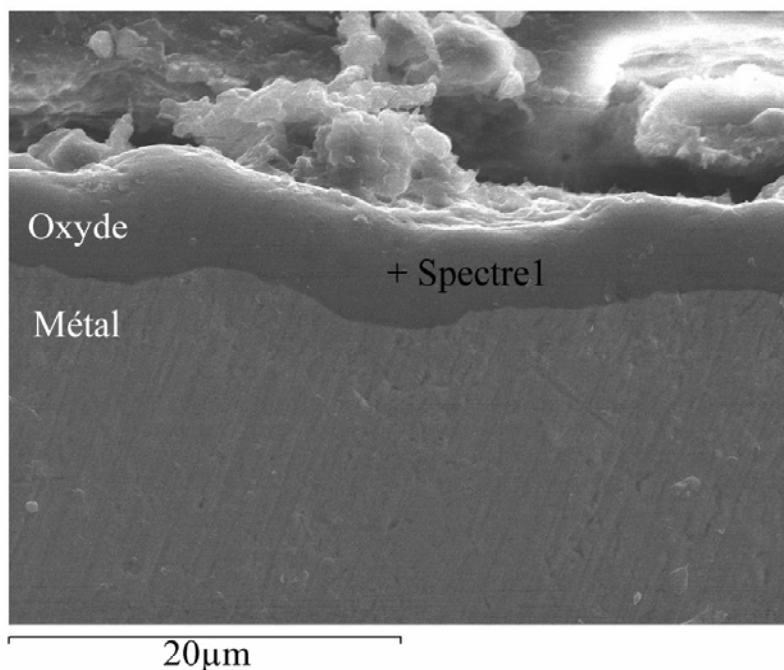


Figure E1-37 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1300°C pendant 125h.

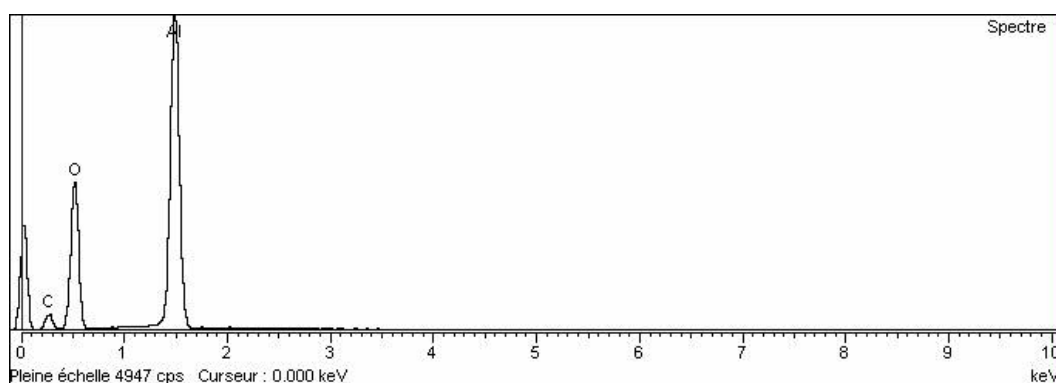


Figure E1-38 : Spectre EDS effectué sur la coupe transversale de la figure E1-37

Sur l'alliage FeCrAl-La oxydé à 1200 et 1300°C, on observe que l'interface interne est moins plane que dans le cas de l'alliage FeCrAl-Ce,La. Toutefois, ceci n'a pas conduit à l'apparition de convolutions lors des observations de la surface des couches (figure E1-7 et E1-9). La coupe transversale montre que l'adhérence semble bonne entre l'alumine et le substrat métallique. Comme à 1200°C, les analyses EDS à 1300°C ne permettent **pas de retrouver le lanthane** après oxydation. Sur les figures E1-6 ; E1-8 et E1-10 on retrouvait le lanthane dans

des grains isolés à la surface. En coupe transversale nous avons peu de chance de détecter un de ces grains.

c) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C (coupes transversales)

Les figures E1-39, E1-41 et E1-43 montrent les coupes transversales observées après oxydation isotherme du Gilphal à 1100, 1200 et 1300°C, pendant 90h.

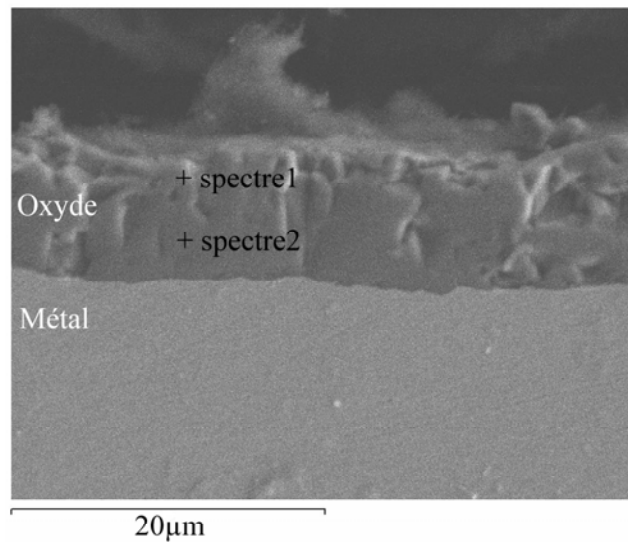


Figure E1-39 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du Gilphal à 1100°C, pendant 125h.

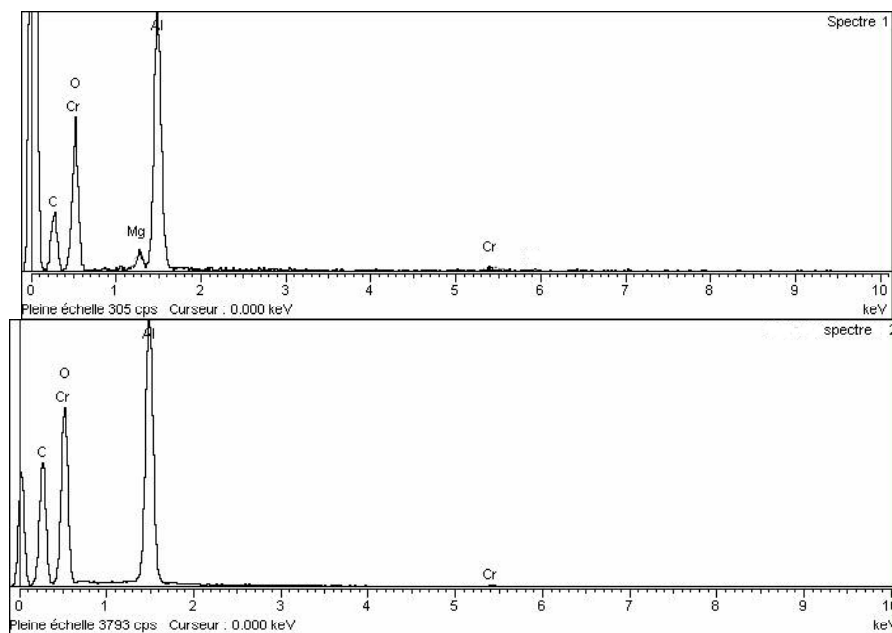


Figure E1-40 : Spectres EDS effectués sur la coupe transversale de la figure E1-39 montrant que le magnésium est uniquement détecté à l'interface externe.

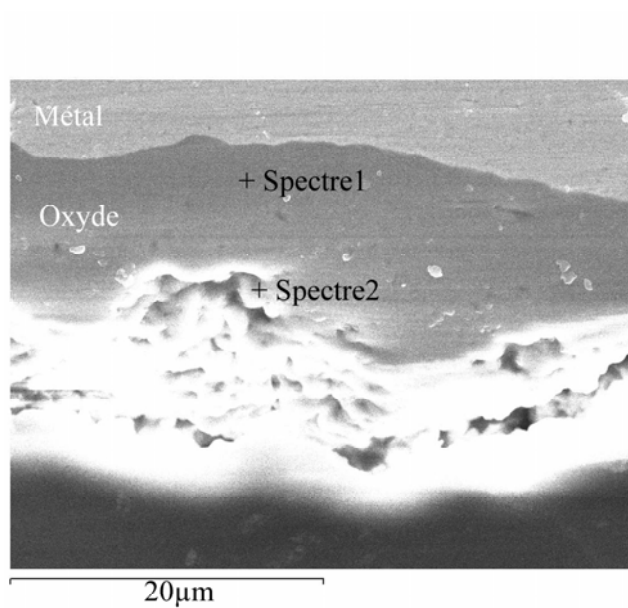


Figure E1-41 : Coupe transversale observée après oxydation isotherme du Gilphal à 1200°C, pendant 125h.

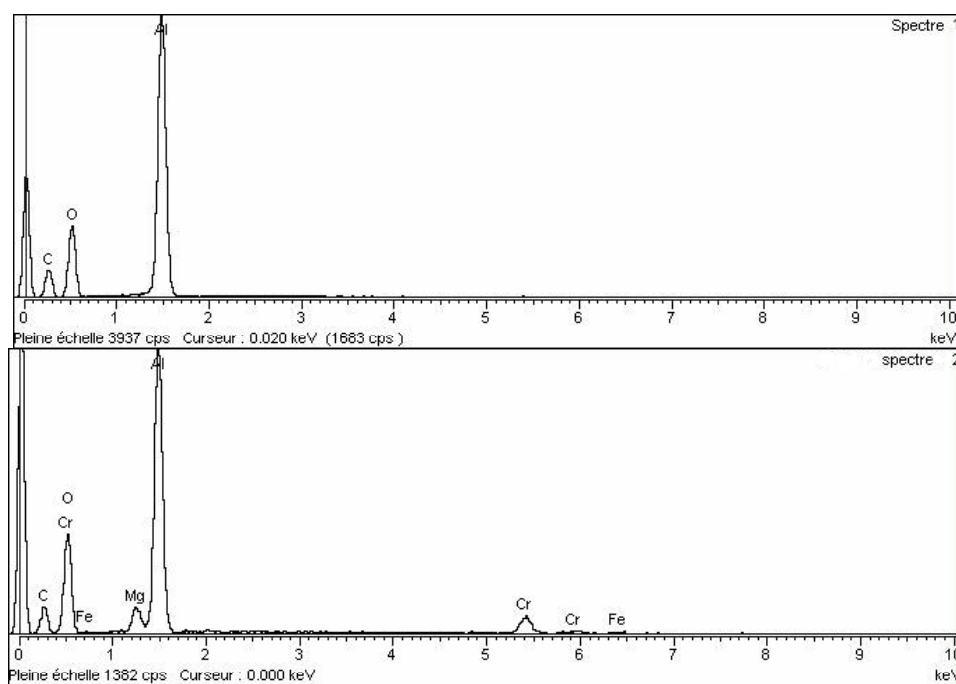


Figure E1-42 : Spectres EDS effectués sur la coupe transversale de la figure E1-41, montrant que le magnésium est détecté à l'interface externe (avec du chrome).

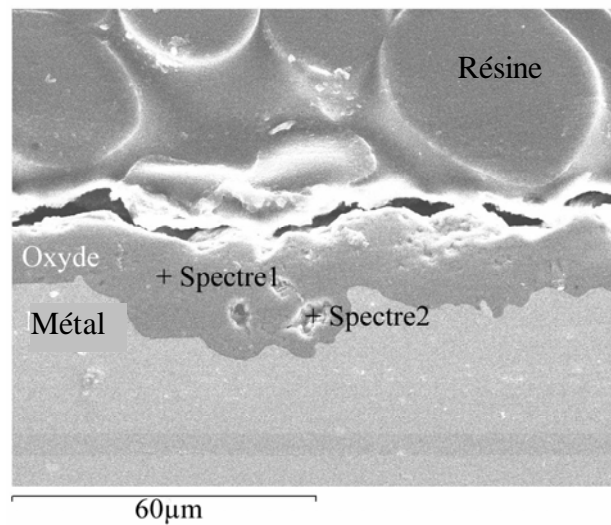


Figure E1-43: Coupe transversale observée après oxydation isotherme du Gilphal à 1300°C, pendant 125h.

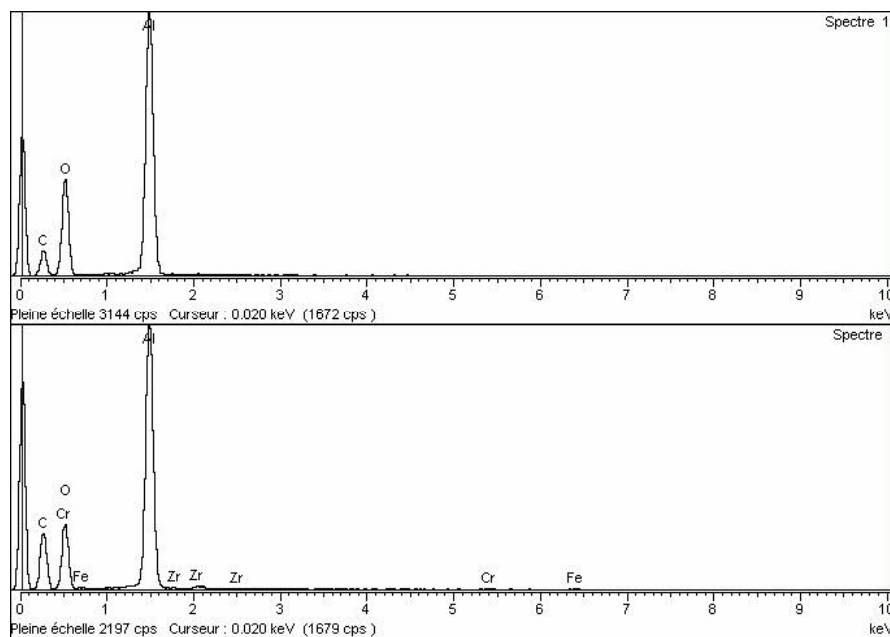


Figure E1-44: Spectres EDS effectués sur la coupe transversale de la figure E1-43. Le zirconium est retrouvé ponctuellement dans des petites cavités près de l'interface interne de la couche d'alumine.

L'observation des coupes transversales montre que la **couche** d'alumine est **adhérente** quelle que soit la température. On notera une augmentation importante de l'épaisseur de la couche avec la température ce qui est en accord avec les résultats cinétiques.

L'interface métal/oxyde n'est pas plane, la couche d'oxyde est beaucoup plus épaisse aux endroits où le **zirconium** a été détecté. D'après les observations des coupes transversales il semble que le **zirconium** provoque une **oxydation interne de l'alliage**.

d) Coupes transversales : FeCrAl modèle, FeCrAl avec dépôt sol-gel de lanthane et FeCrAl avec dépôt sol-gel de cérium, oxydés à 1100, 1200, 1300°C

Nous ne présenterons pas de résultat concernant les coupes transversales de ces échantillons dans la mesure où la couche d'oxyde se décolle complètement du substrat au refroidissement.

Par contre quelques résultats ont été obtenus en fractographie et seront présentés sur les figures E1-54 à E1-57.

E1-3) Morphologie des *Fractographies* des couches d'oxyde

(Modes de croissance des couches d'oxyde formées)

a) Alliage FeCrAl-Ce,La oxydé à 1100, 1200, 1300°C (fractographies)

Les figures E1-45, E1-46 et E1-47 montrent les fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl- Ce,La à 1100 ,1200 et 1300°C, pendant 264 h.

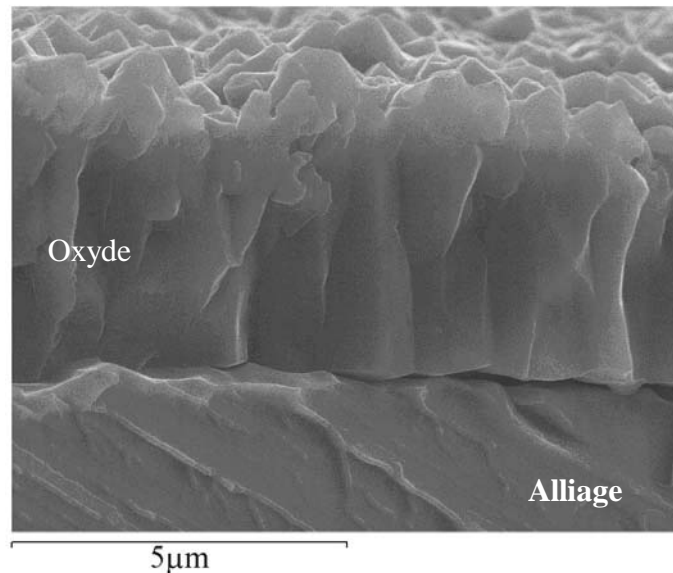


Figure E1-45 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1100°C, pendant 264 h.

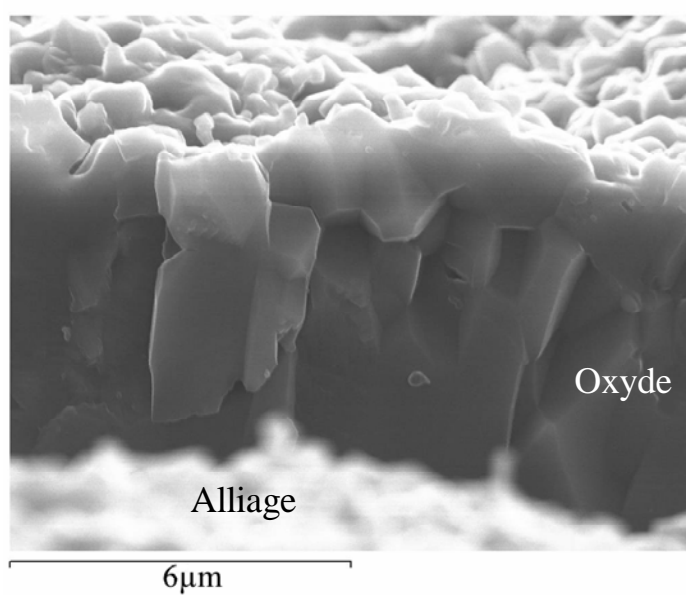


Figure E1-46: *Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1200°C, pendant 264 h.*

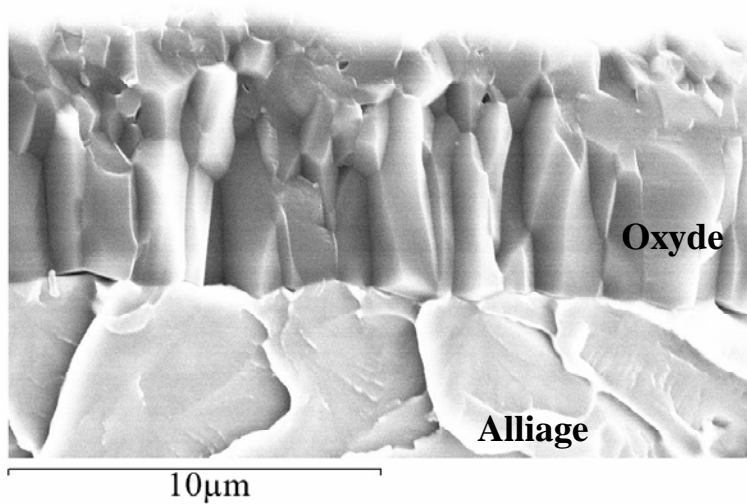


Figure E1-47 : *Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Ce,La à 1300°C, pendant 264 h.*

Avec le FeCrAl-Ce,La, les fractographies obtenues aux trois températures montrent la présence d'une couche externe de grains équiaxes qui occupe un quart de l'épaisseur totale. La couche d'oxyde semble toujours adhérente malgré l'effort subi pendant la fracture de l'échantillon. La couche interne est constituée de grains colonnaires.

b) Alliage FeCrAl- La ; oxydé à 1100, 1200 et 1300°C (fractographies)

Les figures E1-48, E1-49 et E1-50 montrent les fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1100, 1200 et 1300°C, pendant 264h.

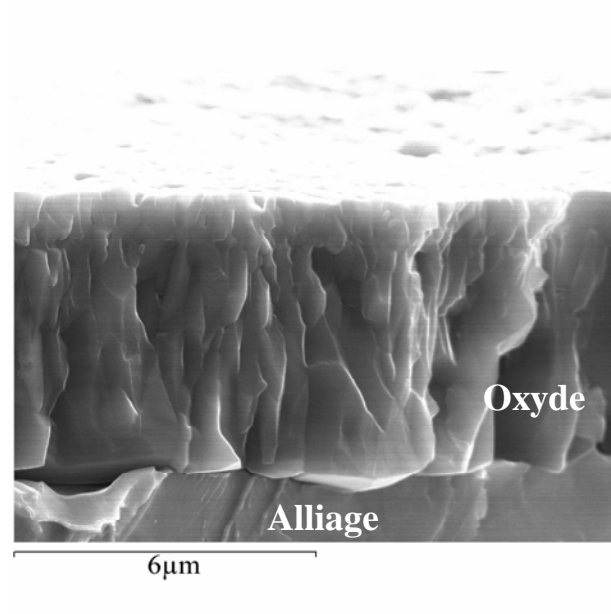


Figure E1-48 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1100°C, pendant 264 h.

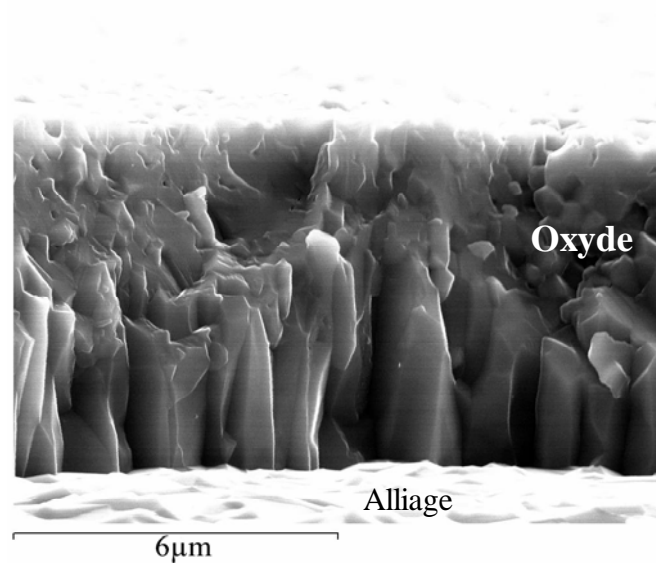


Figure E1-49 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1200°C, pendant 264 h.

Les fractographies des couches formées à 1100 et 1200°C sur le FeCrAl-La montrent la présence d'une couche externe de grains équiaxes. La couche interne est formée de grains colonnaires sur les 2/3 de l'épaisseur.

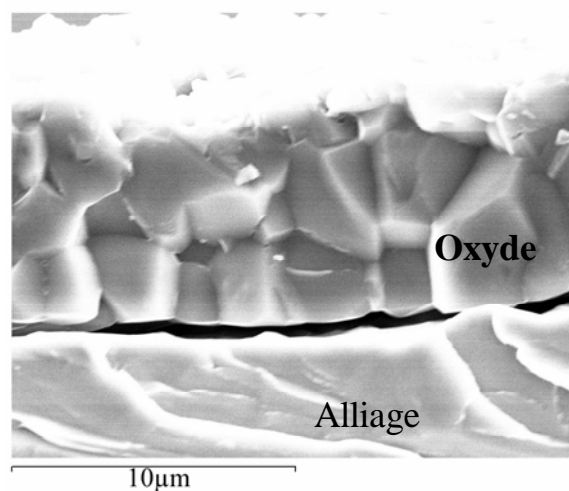


Figure E1-50 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl-La à 1300°C pendant 264 h.

Sur le FeCrAl-La, la fractographie de la couche formée à 1300°C montrent que la couche est formée de gros grains sur toute l'épaisseur. La couche ne présente **pas de croissance colonnaire** dans ce cas. Il est possible que quand la température augmente nous soyons en présence d'une diffusion mixte.

c) Gilphal oxydé à 1100, 1200, 1300°C (fractographies)

Les figures E1-51, E1-52, et E1-53 montrent les fractographies observées après oxydation isotherme du **Gilphal** à 1100, 1200 et 1300°C, pendant 264 h.

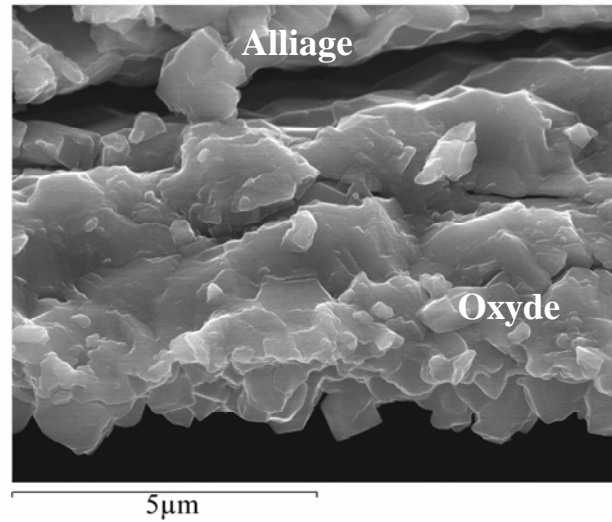


Figure E1-51: Fractographie observée après oxydation isotherme du Gilphal, à 1100°C, pendant 264 h.

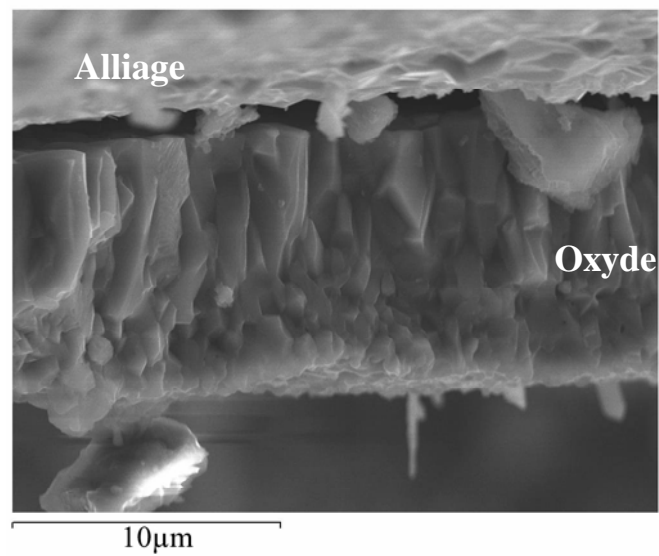


Figure E1-52 : Fractographie observée après oxydation isotherme du Gilphal à 1200°C, pendant 264 h.

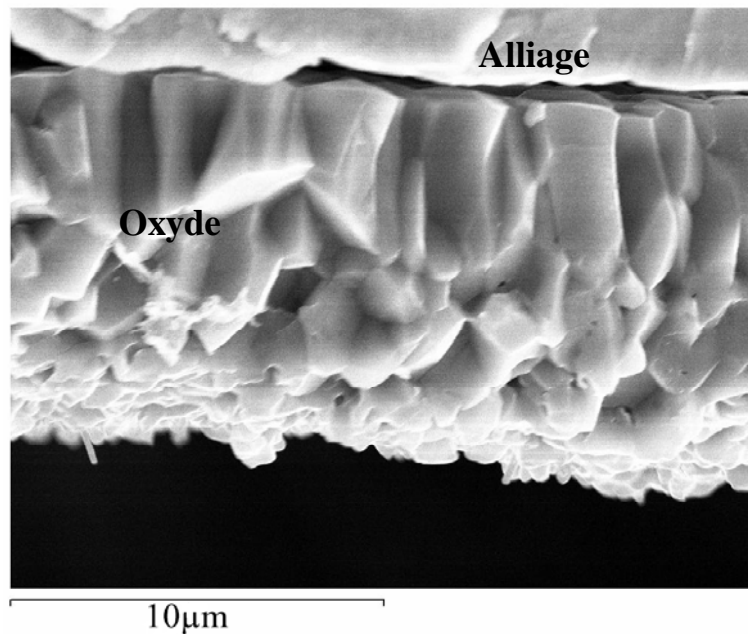


Figure E1-53 : Fractographie observée après oxydation isotherme du Gilphal à **1300°C**, pendant 264 h.

La partie externe de la couche d'alumine est constituée de grains équiaxes. Cette partie occupe environ la moitié de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La **couche** interne est composée de **grains colonnaires**. Elle traduit une croissance par diffusion unique. A 1100, 1200 et 1300°C, ce type de couche est **moins présent** que dans le cas des alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La.

d) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane, oxydé à 1100, 1200°C (fractographies)

Les figures E1-54 et E1-55 montrent les fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane à 1100 et 1200°C, pendant 264h. Nous ne présenterons pas les résultats à 1300°C car toute la couche s'est décollée.

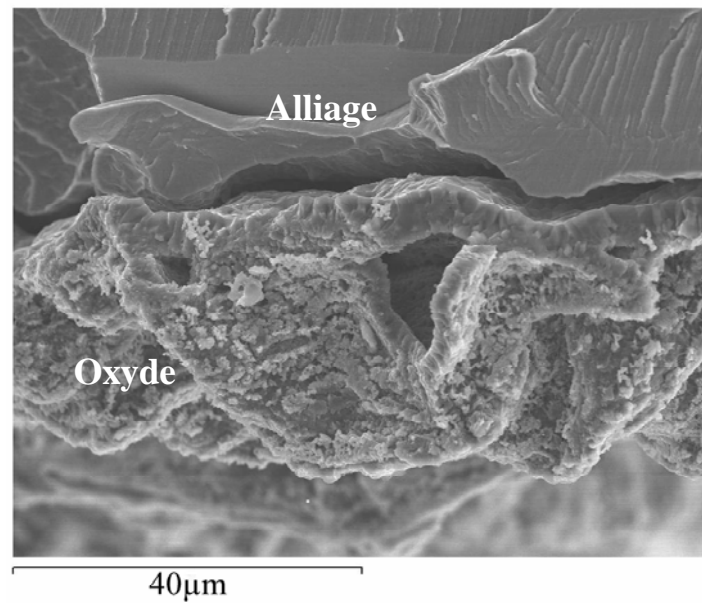


Figure E1-54 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de *lanthane*, à 1100°C, pendant 264 h.

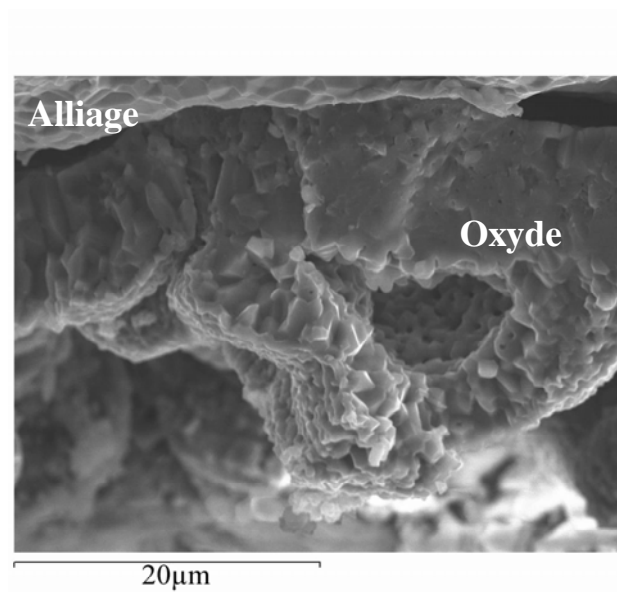


Figure E1-55 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de *lanthane*, à 1200°C, pendant 264 h.

Aux deux températures, la couche d'oxyde est épaisse. Elle est composée de deux parties. La **sous-couche interne** est composée uniquement **d'alumine** sous la forme de grains équiaxes. La **sous-couche externe** est très ondulée et formée de grains **contenant le lanthane** et l'aluminium sous la forme de LaCrO_3 .

e) FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, oxydé à 1100 et 1200 °C (fractographies).

Les figures E1-56 et E1-57 montrent les fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium à 1100 et 1200°C, pendant 264 h. Nous ne présenterons pas les résultats à 1300°C, la couche s'étant totalement décollée.

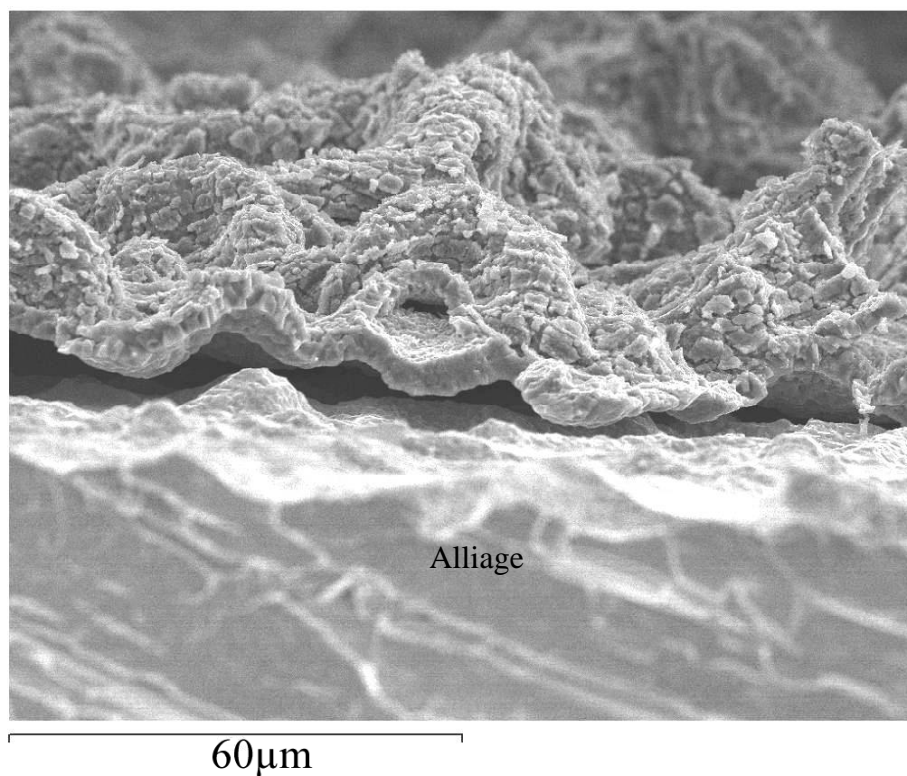


Figure E1-56 : Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium, à 1100°C, pendant 264 h.

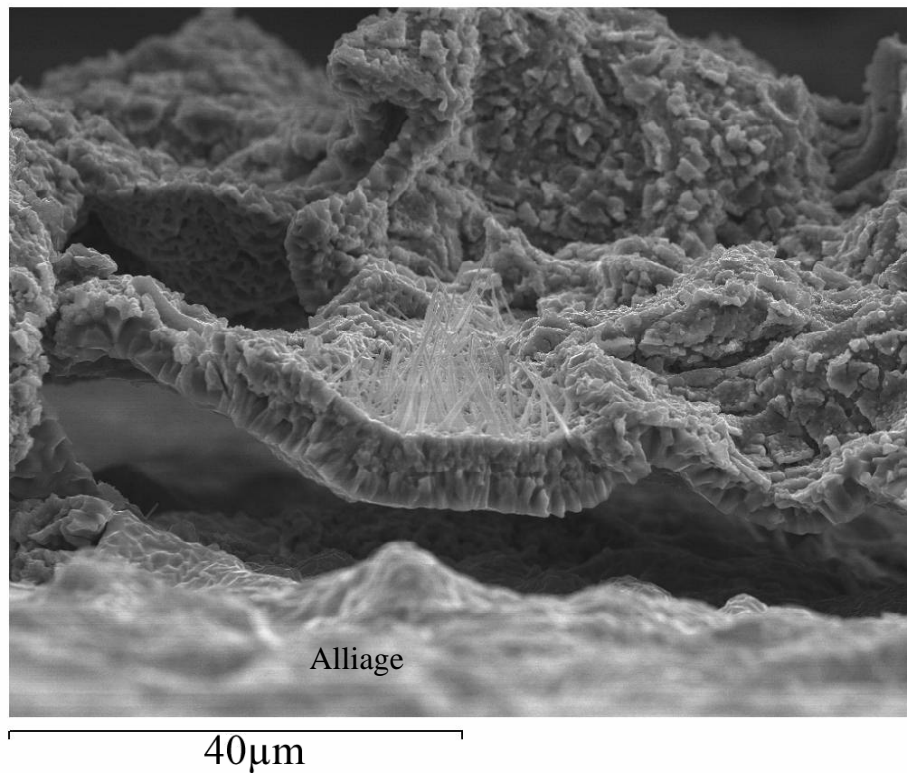


Figure E1-57 : *Fractographie observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium**, à 1200°C, pendant 264 h.*

A 1100 et 1200°C, la couche d'alumine contient uniquement des grains équiaxes. Cette couche est très convoluée et très peu adhérente. Les **ondulations** de la couche correspondent aux ondulations du métal sous-jacent.

A l'**interface externe**, on retrouve l'**oxyde de cérium** sous forme de "croûtes". A 1200°C, les "wiskers" observés sur la micrographie E1-57 sont composés d'alumine et se sont formés sur une zone dépourvue de cérium. Ce phénomène reste très localisé.

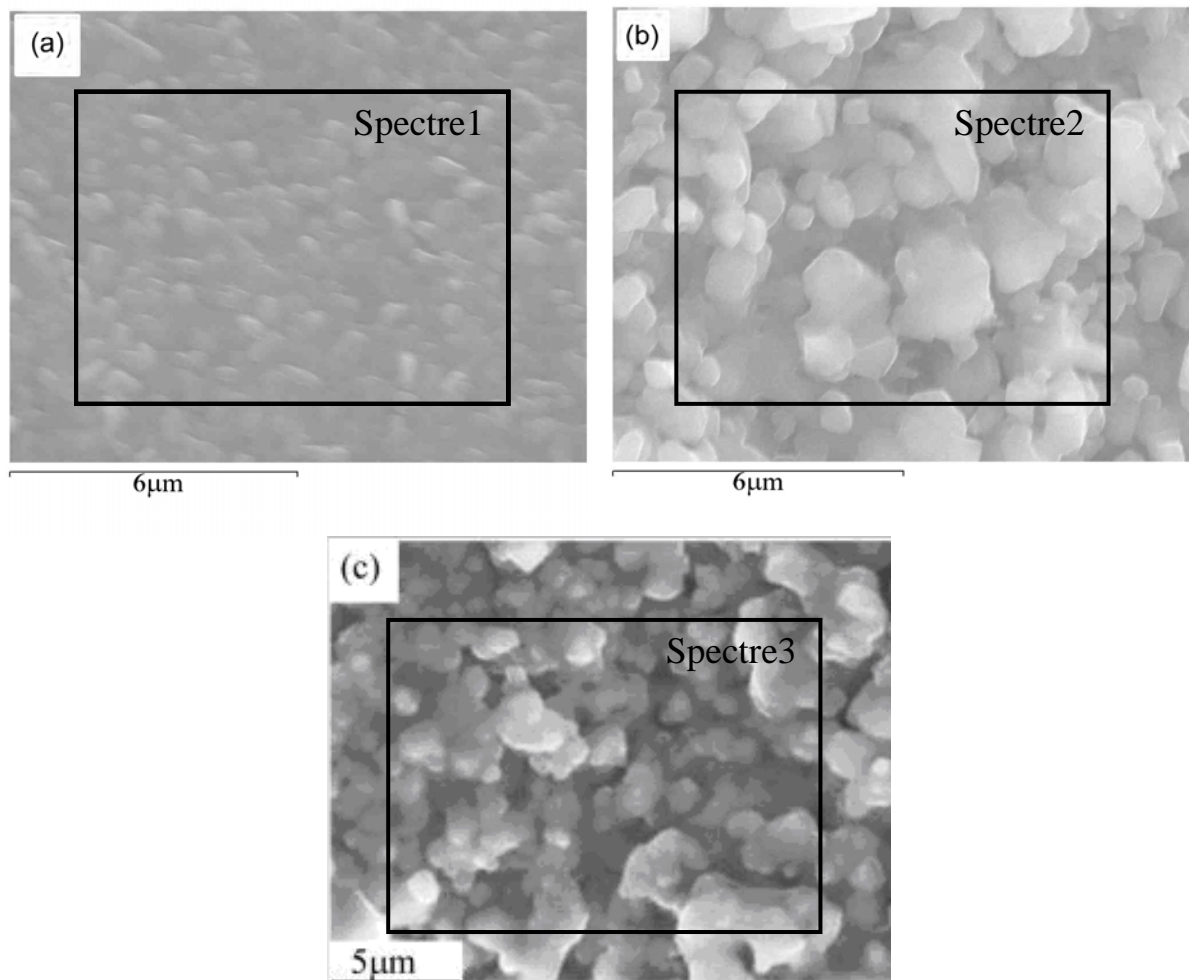
E1-4) Oxydation CYCLIQUE des FeCrAl**E1-4-1) Morphologie de la face externe des couches d'oxyde:****a) Oxydation cyclique du FeCrAl-Ce,La :**

Figure E1-58 : Micrographies obtenues après 1200h d'oxydation cyclique(20h+4h) du FeCrAl-Ce,la (a : 1100°C ; b : 1200°C ; c :1300°C)

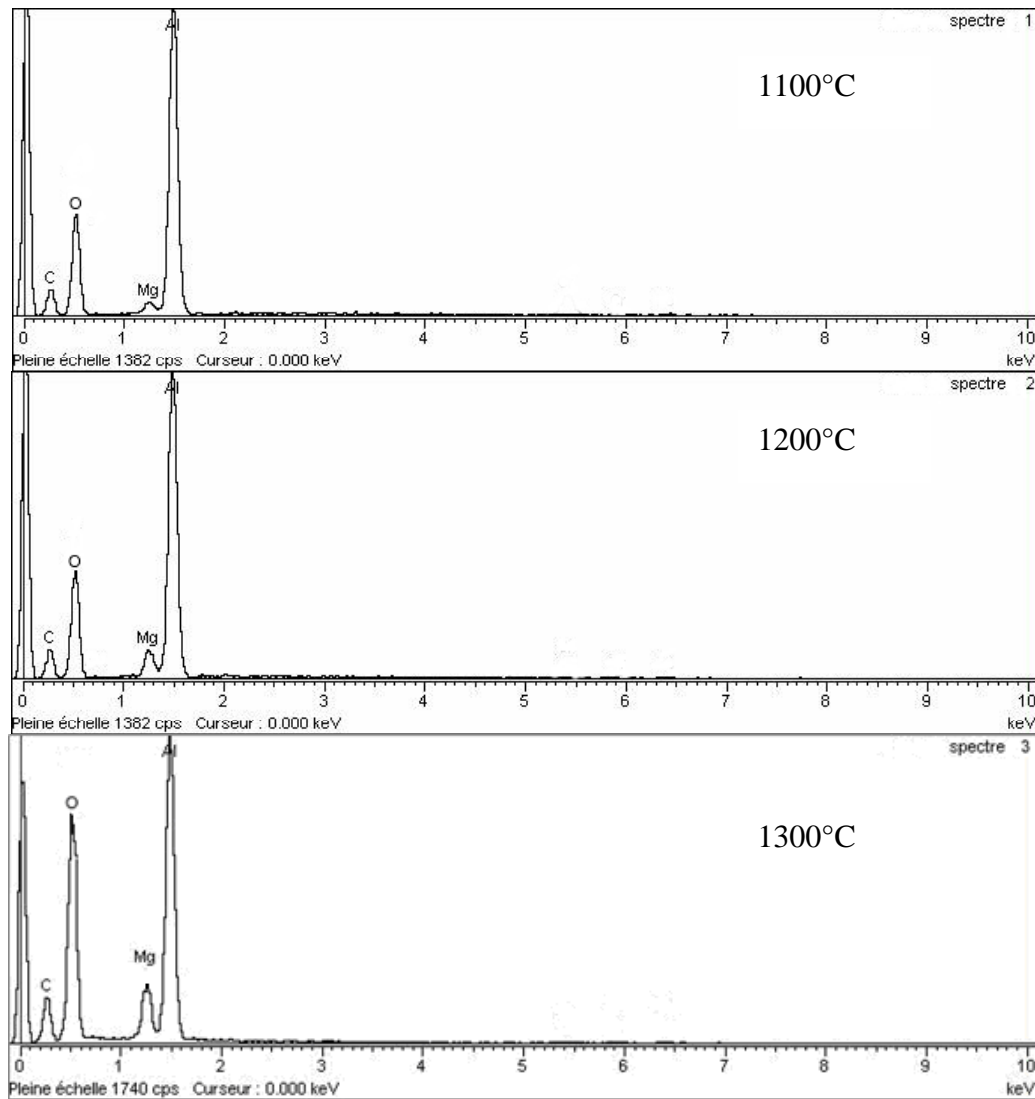


Figure E1-59 : Spectres EDS effectués sur la micrographie de la figure E1-58

Quelle que soit la température imposée, le cyclage thermique n'a **pas** provoqué de **décollement** de la couche d'oxyde sur l'alliage **FeCrAl-Ce,La**.

A 1100°C, la surface de la couche apparaît homogène et constituée de grains équiaxes.

A 1200 et à 1300°C la surface de la couche présente une structure très poreuse formée de cristaux de petite taille. Plus on monte en **température** plus **la quantité de Mg augmente** à la surface de la couche d'oxyde.

b) Oxydation cyclique du FeCrAl-La :

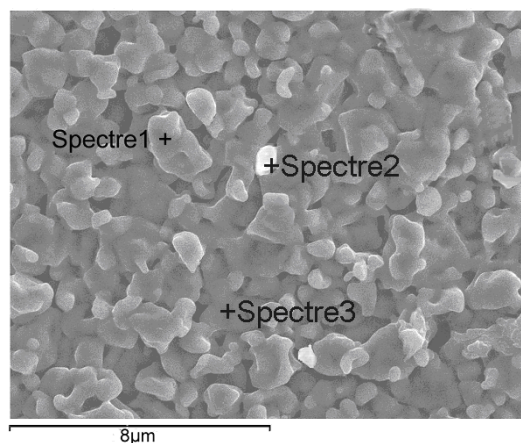


Figure E1-60 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl-La à 1100°C.

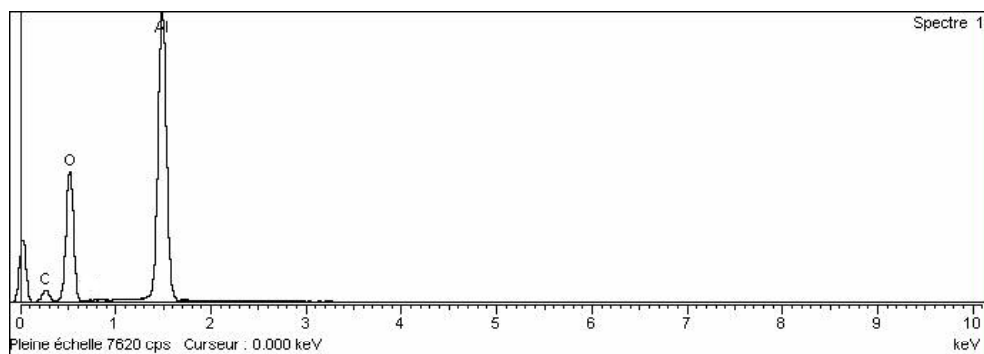


Figure E1-61 : Spectre EDS effectué sur la micrographie de la figure E1-60 (les spectres 1, 2 et 3 sont identiques et ne montrent pas la présence du lanthane en surface).

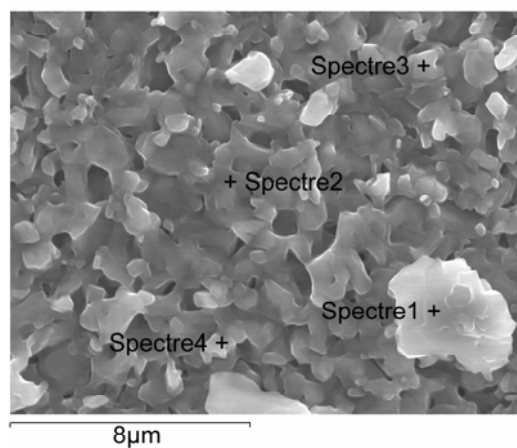


Figure E1-62 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl-La à 1200°C.

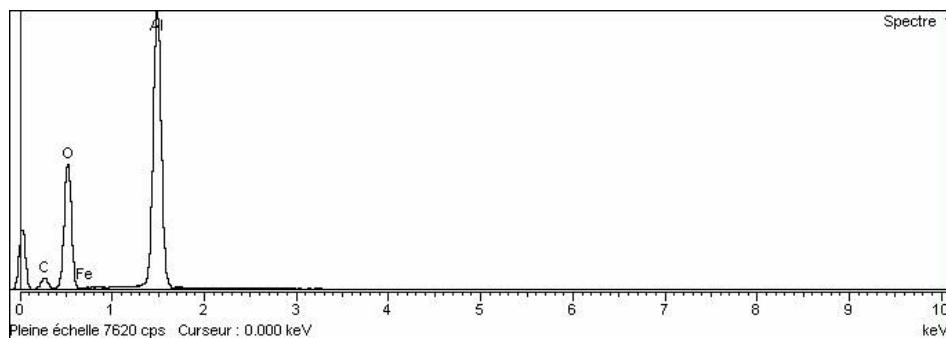


Figure E1-63 : Spectre EDS effectué sur la figure E1-62 (les spectres 1, 2, 3 et 4 sont identiques et ne montrent pas la présence du lanthane en surface).

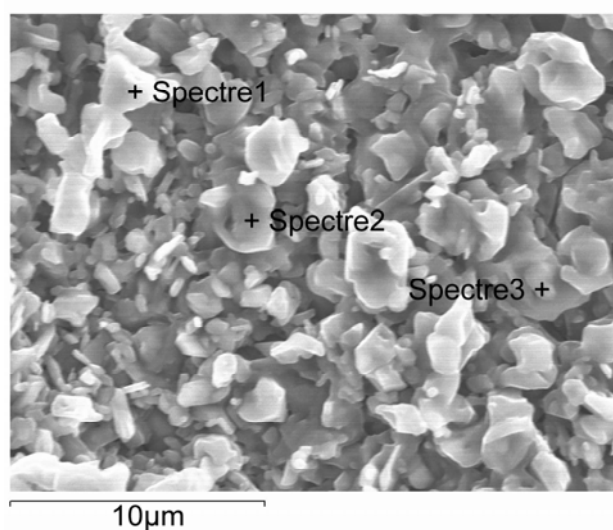


Figure E1-64 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl-La à 1300°C.

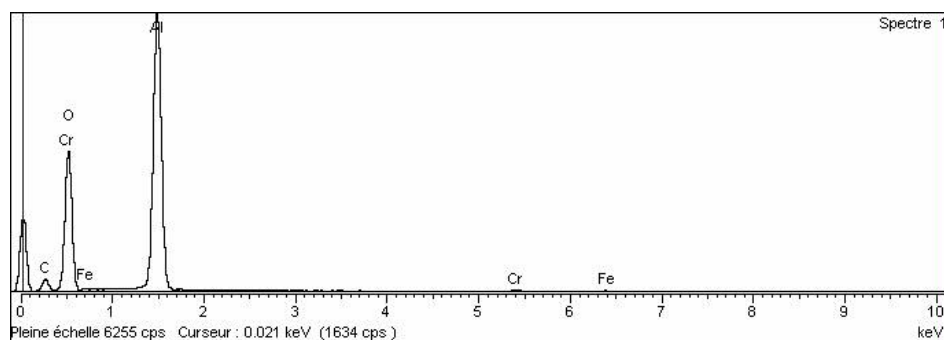


Figure E1-65 : Spectre EDS effectué sur la figure E1-64 (les spectres 1, 2 et 3 sont identiques et ne montrent pas la présence du lanthane en surface).

Aux trois températures, la surface de la couche formée sur l'alliage FeCrAl-La présente une structure poreuse formée de cristaux de 1 à 2 microns. A 1100°C la couche

d'oxyde est bien adhérente et ne présente aucun écaillage. A 1200 et 1300°C le cyclage thermique n'a **pas** provoqué de **décollement** de la couche d'oxyde.

Contrairement à l'oxydation isotherme, **on ne retrouve pas le lanthane à la surface de la couche d'oxyde formée** en oxydation cyclique.

c) Oxydation cyclique du Gilphal :

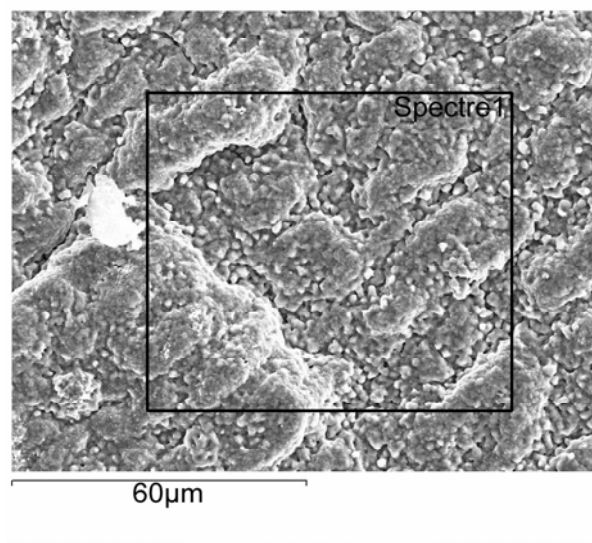


Figure E1-66 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le Gilphal à 1100°C. Les convolutions sont apparentes.

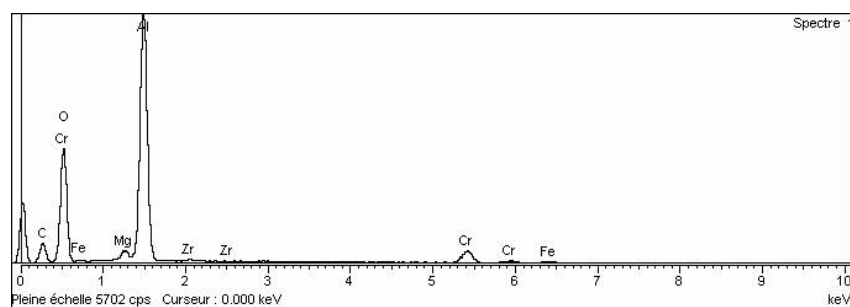


Figure E1-67 : Spectre EDS effectué sur la figure E1-66 montrant la présence des éléments: aluminium, chrome, zirconium et magnésium.

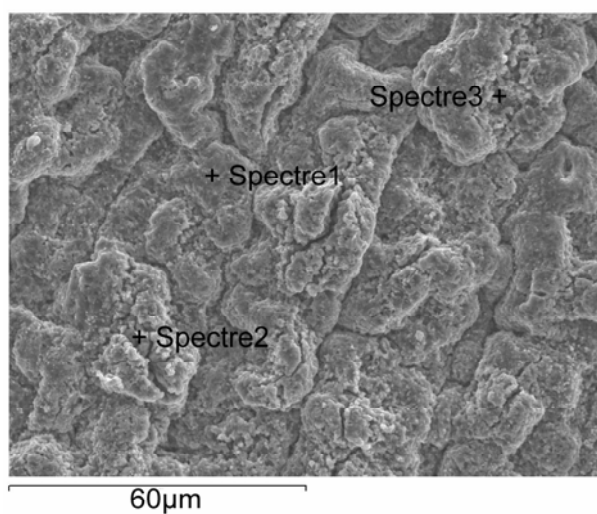


Figure E1-68 : micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le Gilphal à 1200°C. Les convolutions plus prononcées qu'à 1100°C.

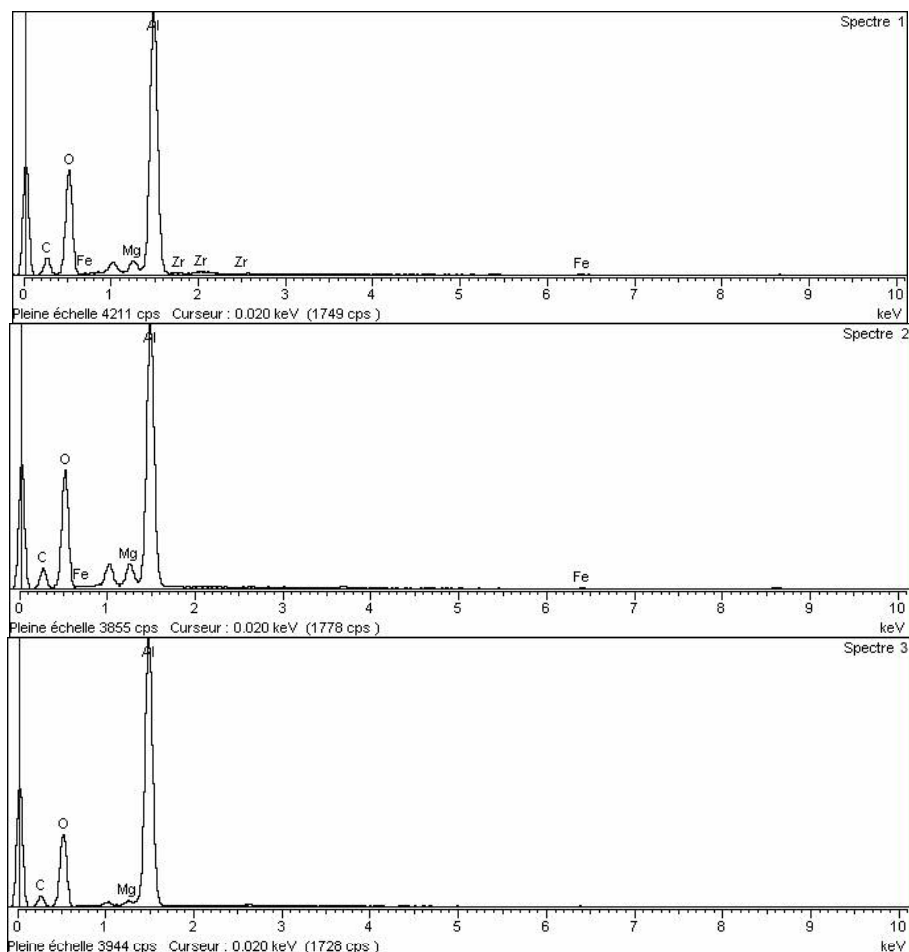


Figure E1-69 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-68 montrant la présence des éléments : aluminium et magnésium. Le zirconium est moins bien détecté qu'à 1100°C.

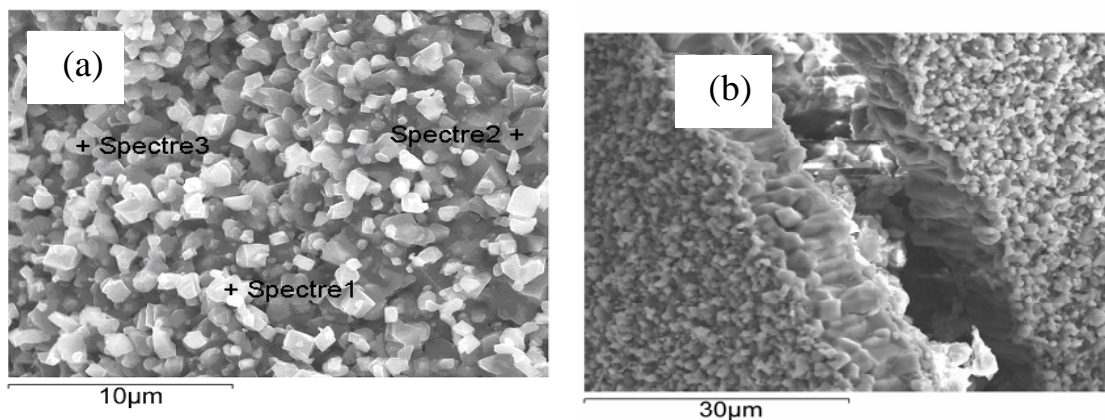


Figure E1-70 : Micrographies des surfaces obtenues après 800 heures d'oxydation cyclique sur le Gilphal à 1300°C (a x 5000 ; b x 2000). La micrographie (b) montre la présence d'une fissure dans la couche d'oxyde.

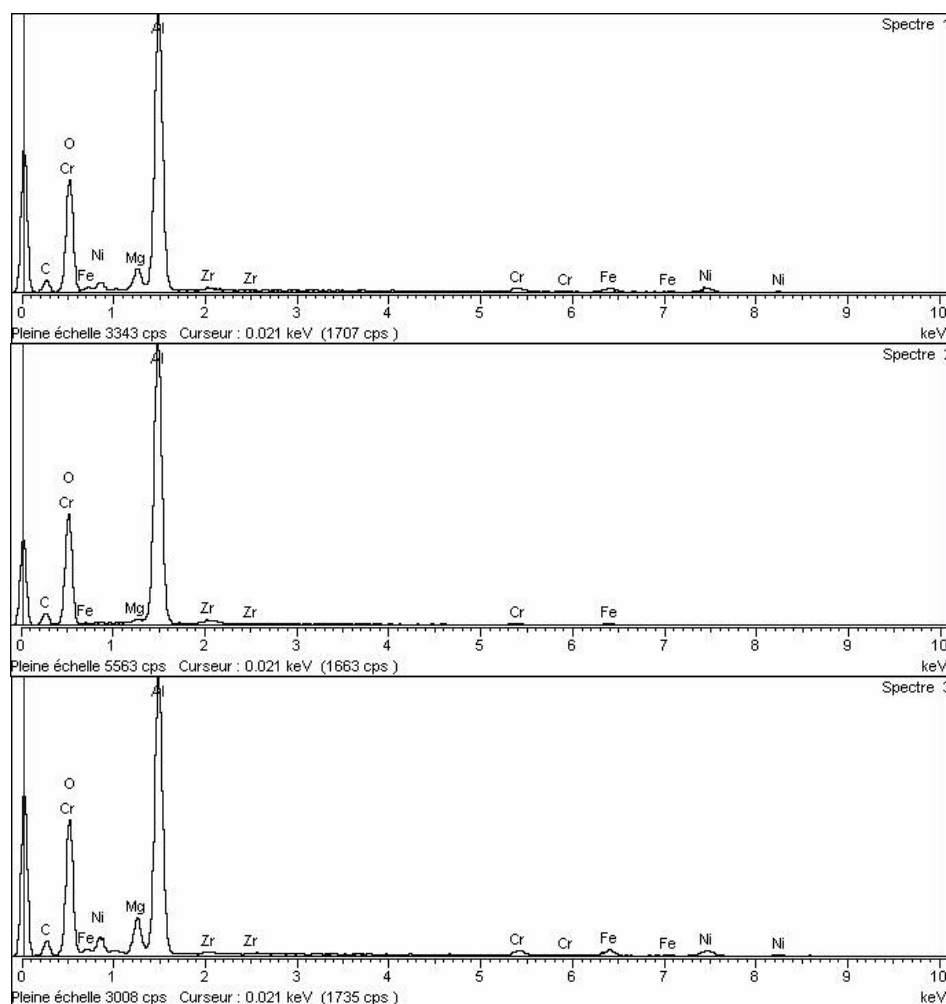


Figure E1-71 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-70 montrant la présence des éléments : aluminium, chrome, zirconium, magnésium, fer et nickel.

Sur le Gilphal, la surface montre **des convolutions à 1100°C et 1200°C**, on n'observe **pas de décollement** de couche. A 1300°C, la surface montre des fissures au niveau de la couche sans qu'aucun décollement n'intervienne. Ces fissures se forment au sommet des convolutions. A 1300°C, on enregistre la **présence des éléments : aluminium, magnésium, chrome, zirconium, fer et nickel** de façon plus marquée qu'aux températures inférieures. Le magnésium est bien présent à l'interface externe en compagnie des autres éléments.

d) Oxydation cyclique du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de cérium :

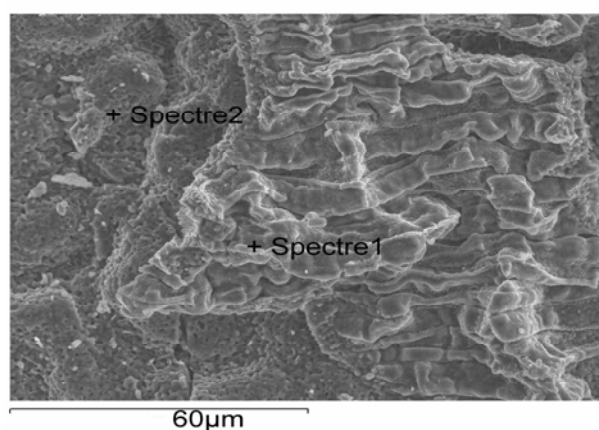


Figure E1-72 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium** à 1200°C.

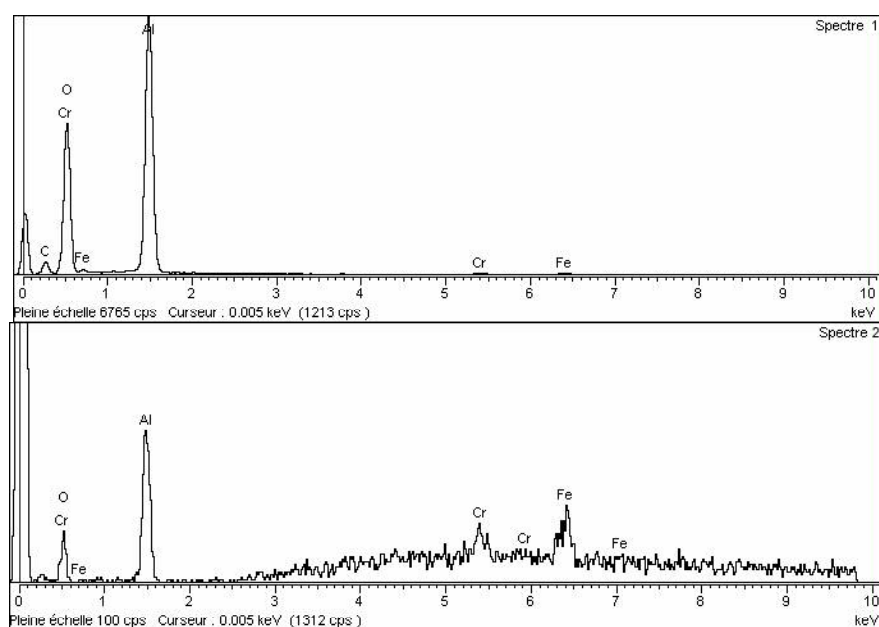


Figure E1-73 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-72. Spectre1 montrant la présence d'une couche d'alumine. Spectre 2, zone où la couche s'est décollée. Le cérium n'est pas retrouvé en surface.

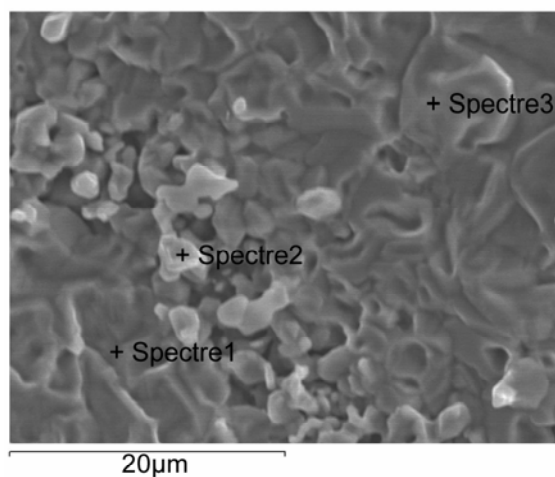


Figure E1-74 : Micrographie de surface obtenue après 260 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de **cérium** à 1300°C

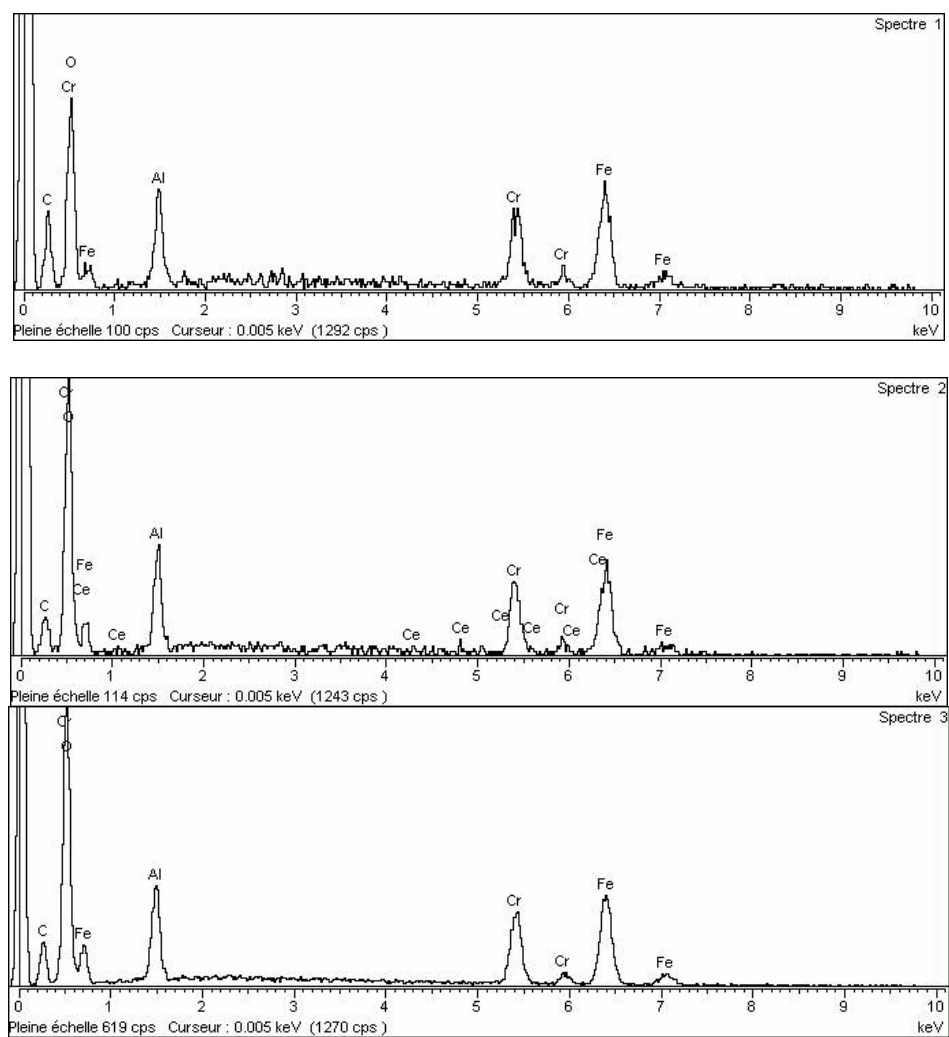


Figure E1-75 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-74. Localement on enregistre encore la présence de **cérium** en surface.

Sur le FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt **sol-gel** de **cérium**, la couche d'oxyde formée se décolle facilement. A 1300°C, la micrographie de surface a été effectuée au bout de 260 heures (13 cycles), avant d'atteindre le breakaway (21 cycles). On enregistre encore la **présence de cérium** en surface. On notera aussi qu'à ce stade du test de cyclage, la couche d'oxyde est riche en chrome et en fer ce qui témoigne d'une dégradation rapide du matériau (voir figure C1-6).

e) Oxydation cyclique du FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane

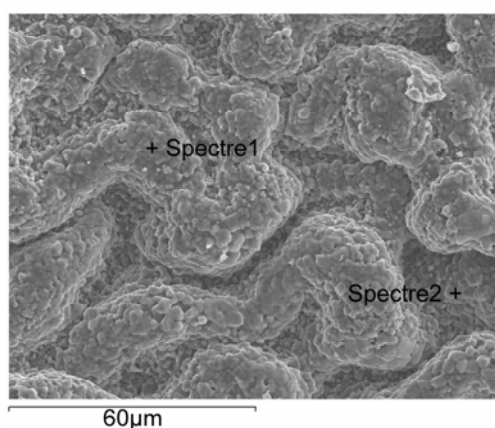


Figure E1-76 : Micrographie de surface obtenue après 800 heures d'oxydation cyclique sur le FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de **lanthane** à 1200°C. Couche ridée.

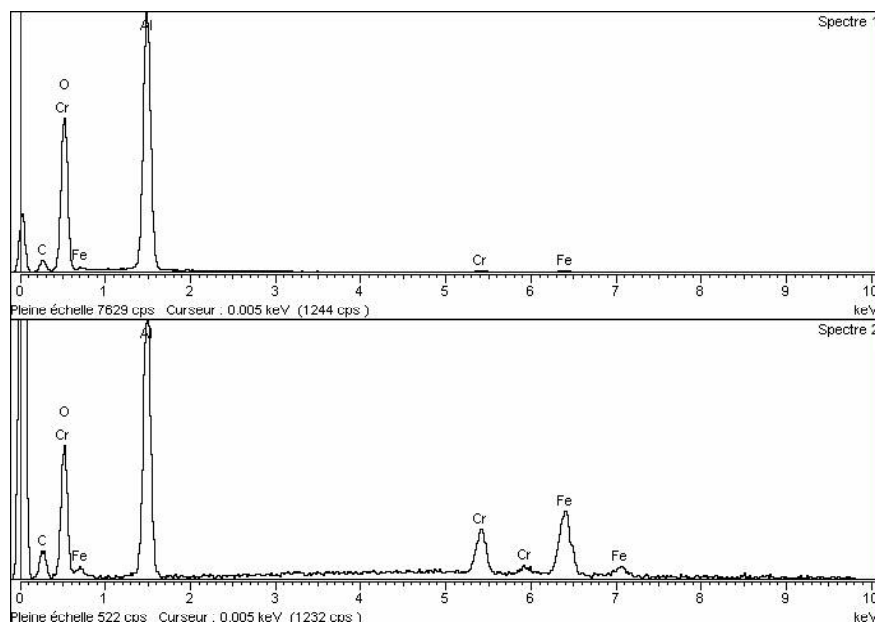


Figure E1-77 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-76. Spectre1, montrant que le sommet des rides est constitué d'alumine. Spectre 2, dans les creux on détecte le chrome et le fer du substrat sous jacent. Le lanthane n'est pas retrouvé sur la surface.

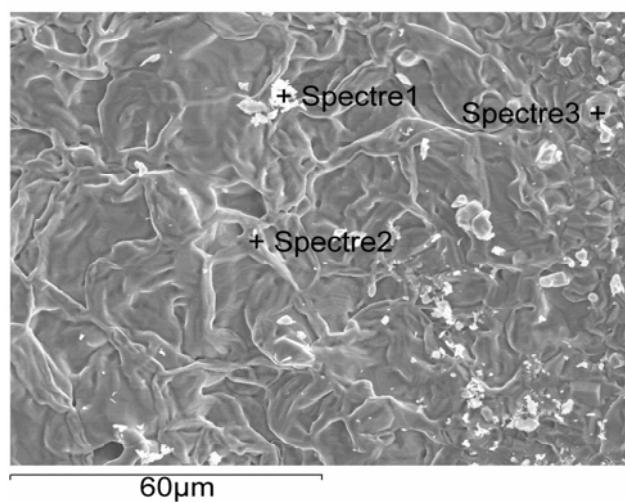


Figure E1-78 : Micrographie de surface obtenue après 260 heures d'oxydation *cyclique* sur le FeCrAl modèle recouvert d'un dépôt sol-gel de *lanthane* à 1300°C.

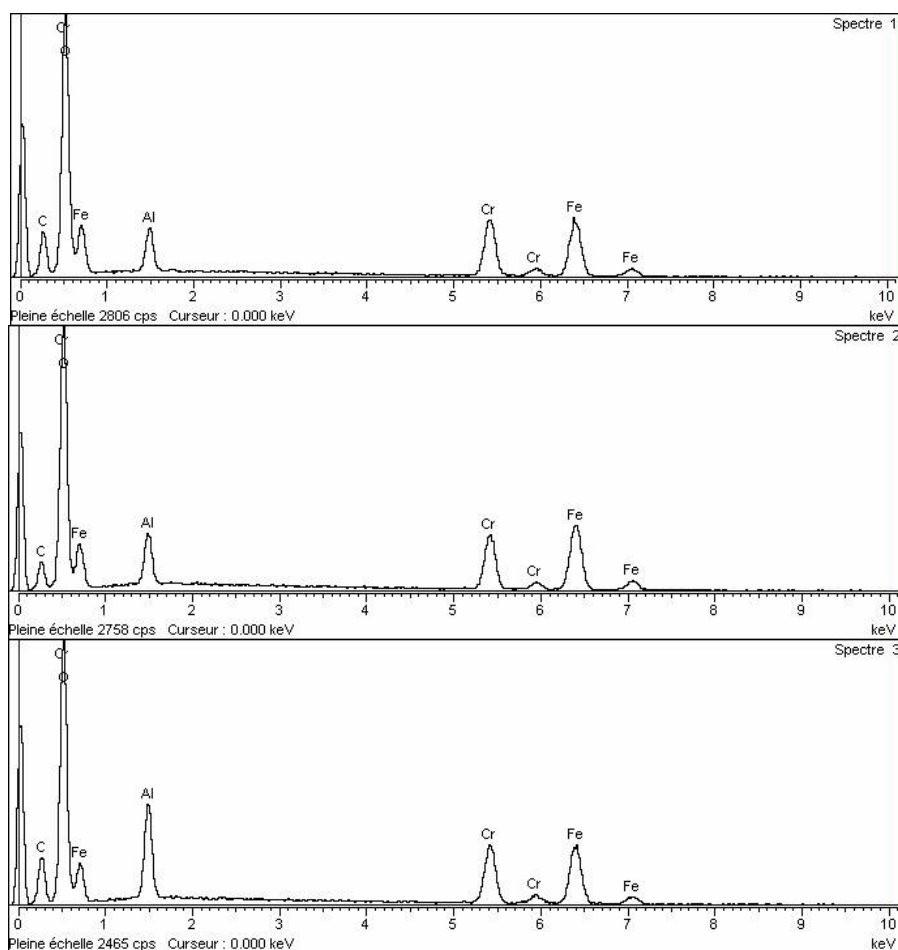


Figure E1-79 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-78. Sur toute la surface on détecte le chrome et le fer en plus de l'aluminium. Le lanthane n'est pas retrouvé sur la surface.

A 1200°C, on observe une structure très convoluée formée de petits grains. A ce stade du cyclage la partie supérieure de la couche d'oxyde s'est décollée. Le sommet des rides est constitué d'alumine. Dans les creux on détecte le chrome et le fer constitutifs de l'oxyde ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$) identifié par DRX (figure D1-11). A 1300°C, toute la couche contient un oxyde de fer et de chrome ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$) (figure D1-12).

Aux deux températures, le **lanthane est totalement absent de la surface** car étant situé à l'interface externe, il s'est décollé avec la couche d'alumine.

E1-4-2) Morphologie de coupes transversales des couches d'oxyde

a) Oxydation cyclique de l'alliage FeCrAl-La

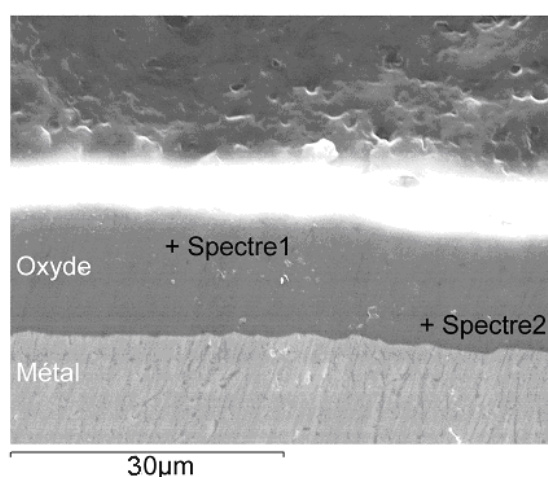
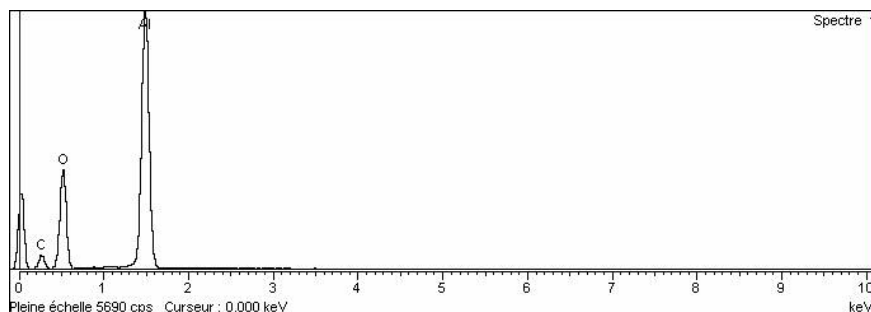


Figure E1-80: Coupe transversale observée après oxydation cyclique du FeCrAl-La à 1100°C pendant 800 h (40 cycles) montrant que la couche est adhérente et l'interface interne est plane.



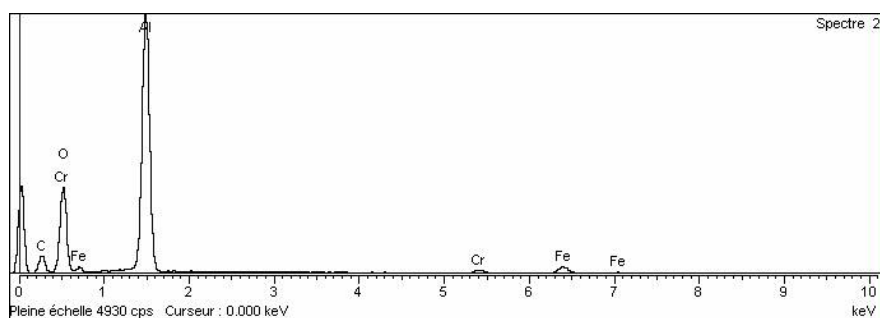


Figure E1-81 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-80 montrant que la couche est constituée d'alumine. Le lanthane n'est pas retrouvé aux interfaces ni dans la couche.

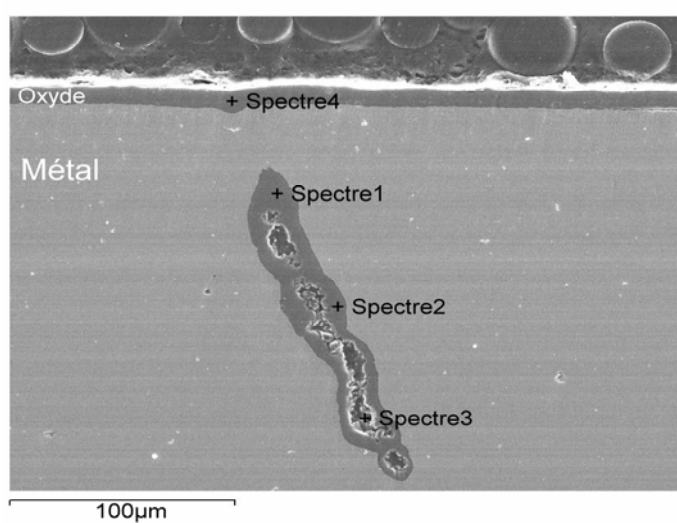
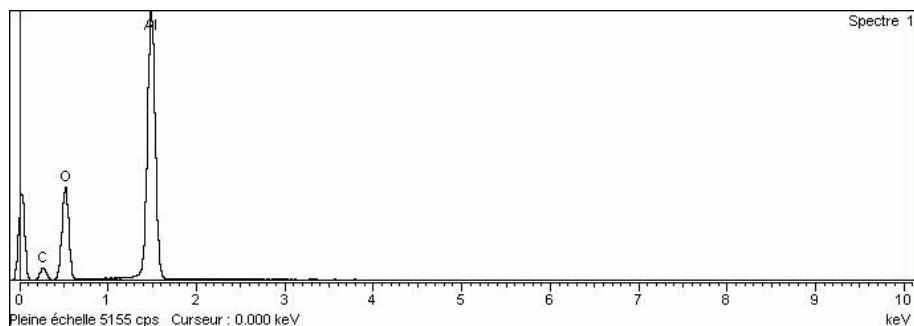


Figure E1-82: Coupe transversale observée après oxydation cyclique du FeCrAl-La à 1200°C pendant 800 h (40 cycles). La couche est adhérente et l'interface interne est plane. On note une oxydation interne du métal de façon très localisée.



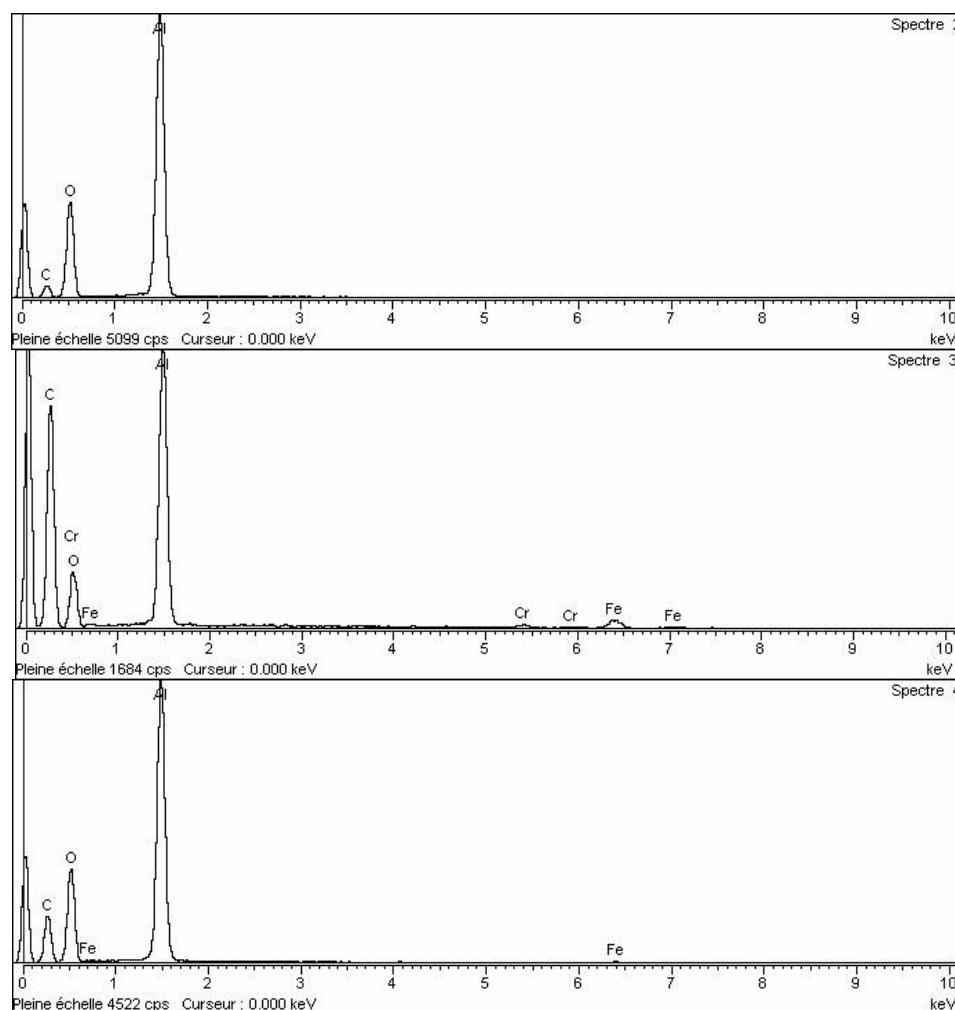


Figure E1-83 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-82 montrant que la couche est entièrement constituée d'alumine (spectre 4). Le lanthane n'est pas retrouvé aux interfaces ni dans la couche. L'oxyde formé dans la fissure est constitué d'alumine (spectres 1 à 3).

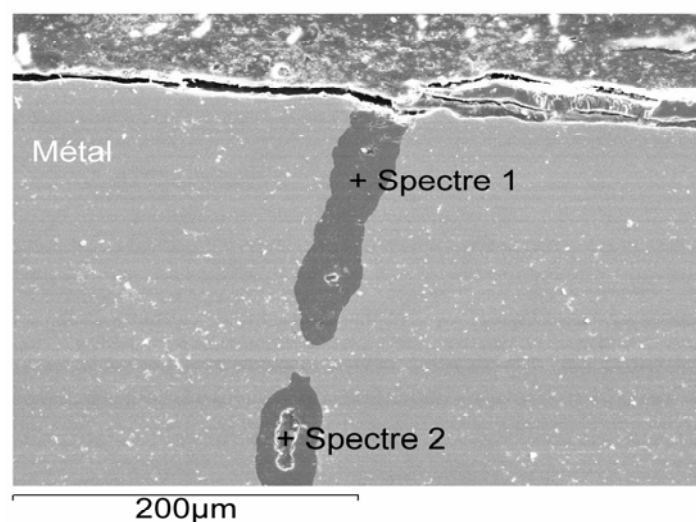


Figure E1-84: Coupe transversale observée après oxydation cyclique du FeCrAl-La à 1300°C pendant 800 h (40 cycles). La couche a subi des décollements. On notera l'oxydation interne d'une fissure dans le métal.

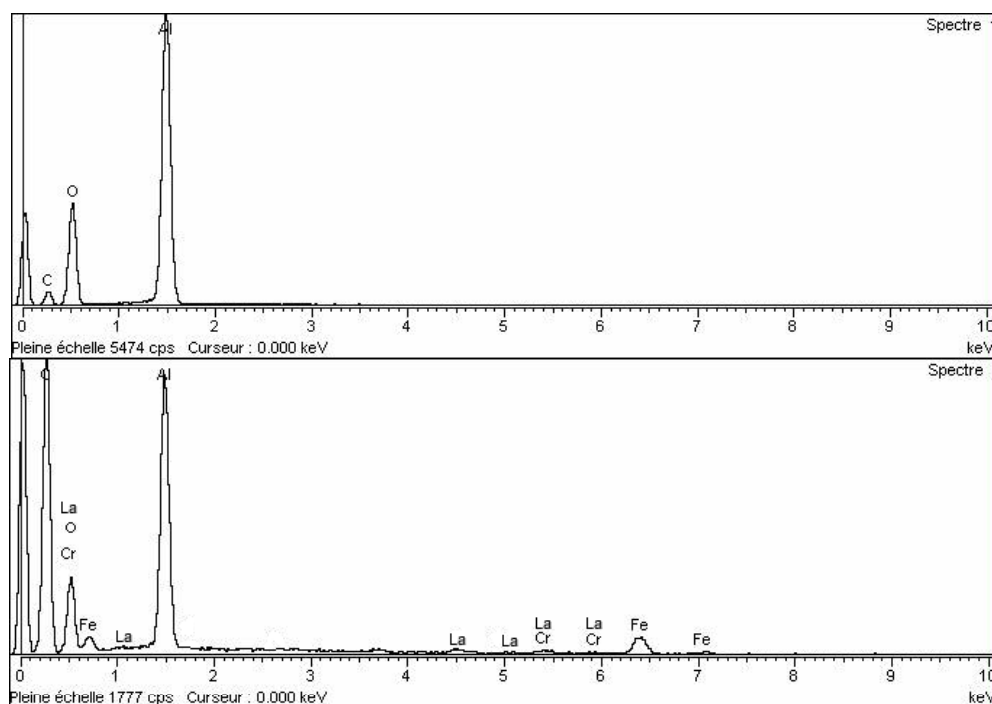


Figure E1-85 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-84 montrant que la fissure est constituée d'alumine. Le lanthane est retrouvé au sein de cette fissure.

A 1200°C, la micrographie de la coupe transversale montre que la couche d'oxyde obtenue sur le **FeCrAl-La** a une structure assez dense et que la couche est adhérente au substrat.

A 1200 et 1300°C on observe une oxydation interne du métal de façon très localisée. Ce phénomène n'est jamais observé en condition isotherme. Ceci est dû à la présence d'une fissure consécutive à l'élaboration de l'alliage ou à l'élargissement d'un joint de grain de l'alliage. Le contact avec l'interface se fait parfois en arrière plan, car la fissure se trouve en biais par rapport à la coupe réalisée. Cette fissure a dû s'élargir suite au phénomène de fatigue lié aux cycles thermiques. L'oxyde formé dans la fissure est constitué d'alumine. On note la présence du lanthane dans la cavité à 1300°C.

b) Oxydation cyclique du Gilphal à 1200°C et 1300°C :

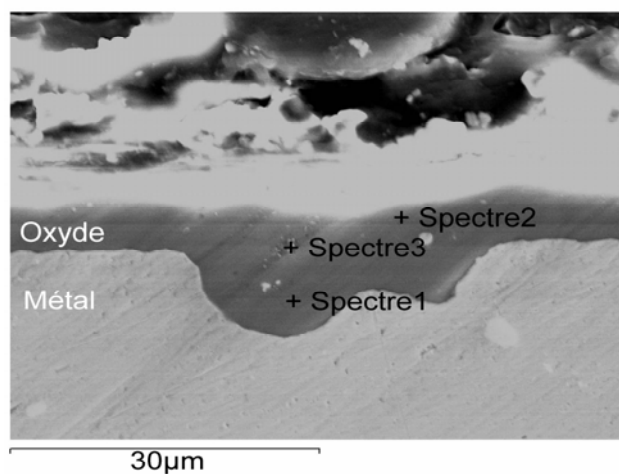


Figure E1-86: Coupe transversale observée après oxydation cyclique du Gilphal à 1200°C pendant 800 h. La couche est adhérente et l'interface interne montre des pics d'oxydation interne.

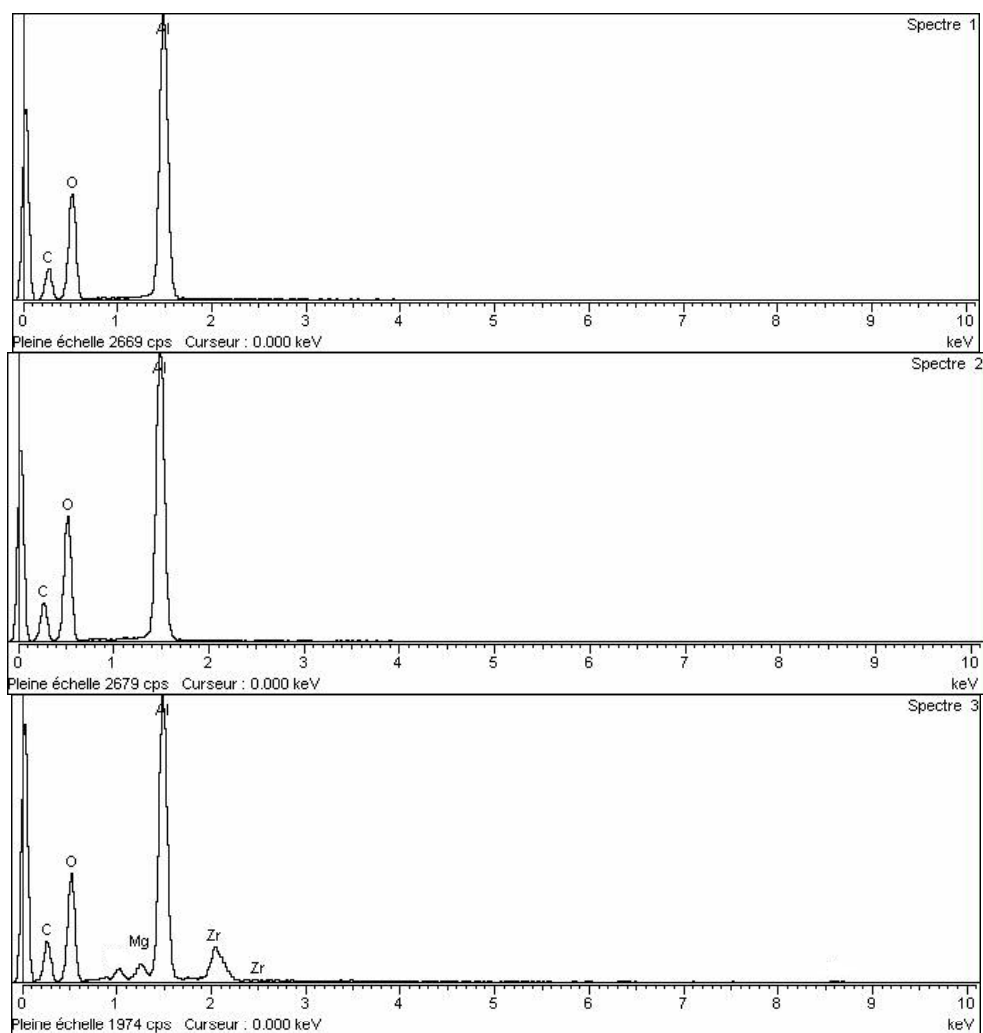


Figure E1-87 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-86. La couche est constituée d'alumine. On retrouve le zirconium (spectre 3) aux endroits où la couche d'oxyde se propage en direction du métal.

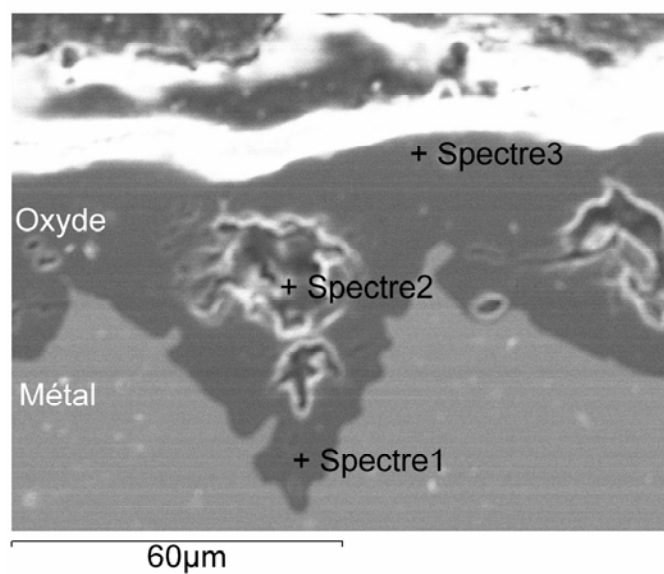
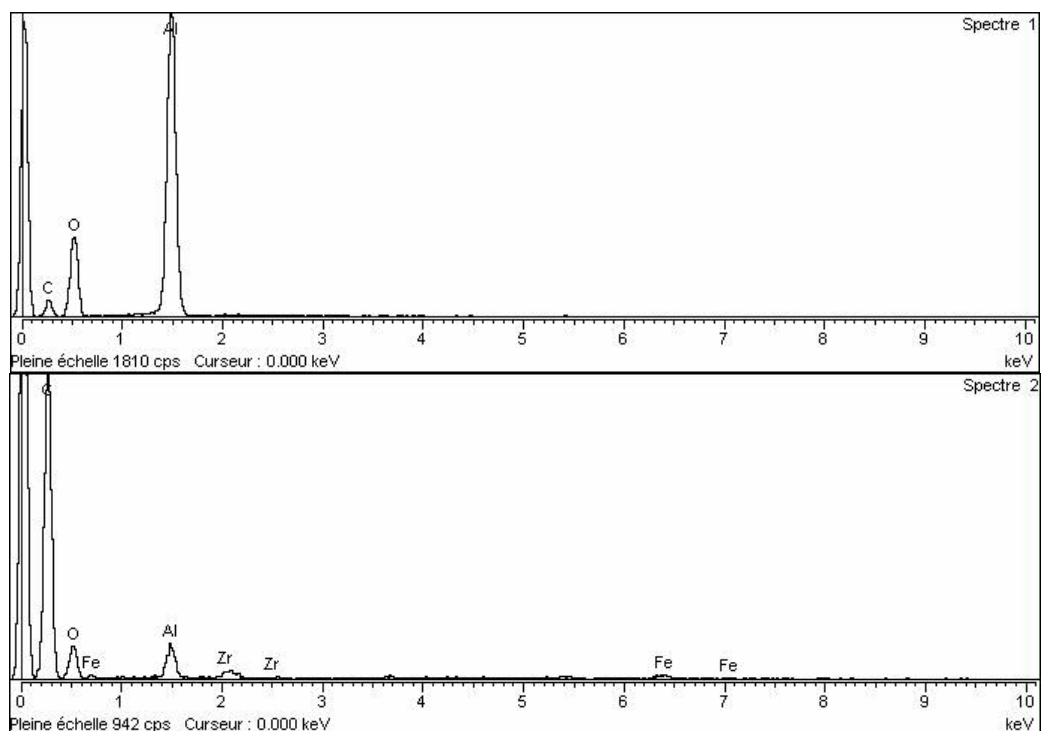


Figure E1-88: Coupe transversale observée après oxydation cyclique du FeCrAl- La, à 1200°C pendant 800 h. La couche est adhérente et l'interface interne montre des **pics d'oxydation interne** encore plus prononcés qu'à 1200°C.



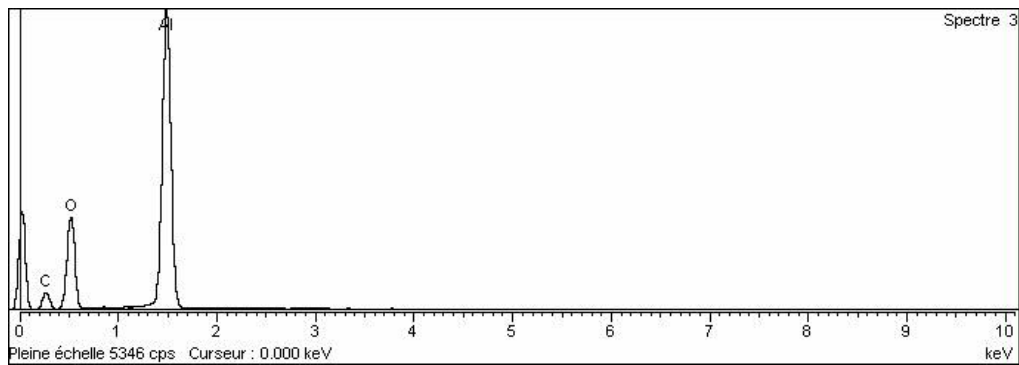


Figure E1-89 : Spectres EDS effectués sur la figure E1-88. La couche est constituée d'alumine. On retrouve le zirconium (spectre 2) à l'endroit où la couche d'oxyde se propage en direction du métal.

A 1200°C et 1300°C la couche formée sur le gilphal est **adhérente** et l'interface interne montre des pics d'**oxydation interne** encore plus prononcés à 1300 qu'à 1200°C. La couche est constituée d'**alumine**. On retrouve le **zirconium** aux endroits où la couche d'oxyde se propage dans métal pour former des **pics d'ancrage**. Sa présence peut conduire à la formation d'une cavité à l'intérieur du pic.

Chapitre F1

Discussion FeCrAl

Chapitre F1

Discussion

Influence des Eléments Réactifs sur l'oxydation des FeCrAl

F1.1. Aspect Cinétique – oxydation des alliages FeCrAl (entre 1100 et 1300°C)

Les principaux résultats cinétiques, relatifs à l'oxydation des différents alliages FeCrAl, sont regroupés dans le tableau F1.I. Les courbes de prise de masse suivent généralement un comportement parabolique dans la gamme de température étudiée (fig. C1-1 ; C1-2 et C1-3).

Alliages	kp (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) 1100°C	kp (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) 1200°C	kp (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) 1300°C
FeCrAl-Ce,La	2.5 10 ⁻¹³	2.25 10 ⁻¹²	7.29 10 ⁻¹²
FeCrAl-La	6.4 10 ⁻¹³	2.25 10 ⁻¹²	7.29 10 ⁻¹²
Gilphal	1,0 10 ⁻¹²	4.00 10 ⁻¹²	14.4 10 ⁻¹²
FeCrAl- modèle	1.21 10 ⁻¹²	4.41 10 ⁻¹²	10.2 10 ⁻¹²
FeCrAl_SG_La	3.61 10 ⁻¹²	10.2 10 ⁻¹²	10.2 10 ⁻¹²
FeCrAl_SG_Ce	4.9 10 ⁻¹³	9.00 10 ⁻¹²	9.00 10 ⁻¹²

Tableau F1-I : résultats cinétiques relatifs à l'oxydation des FeCrAl

Le tableau F1-I montre que les constantes de vitesse paraboliques sont toujours les plus faibles lors de l'oxydation des alliages FeCrAl-Ce,La et FeCrAl-La. Le FeCrAl- modèle et le Gilphal montrent des vitesses d'oxydation un peu supérieures à celle des précédents. Par contre l'adhérence des couches est très mauvaise sur le FeCrAl- modèle alors qu'elle est très bonne sur le Gilphal après retour à l'ambiante. Nous remarquerons que sur ces alliages la plupart des valeurs de kp sont assez voisines. Ce qui fait parfois la différence, c'est la **période transitoire** en particulier en ce qui concerne le **Gilphal**.

Les FeCrAl_SG_La et FeCrAl_SG_Ce montrent des vitesses d'oxydation généralement plus élevées que pour les autres substrats. On peut noter qu'à **1300°C** les écarts de comportements entre les différentes nuances deviennent très faibles. En oxydation isotherme, cette température semble représenter un **seuil maximum** quant à l'utilisation de tels aciers.

Au vu des résultats cinétiques nous pouvons répartir nos échantillons en **deux groupes** :

- Un premier groupe dans lequel le cérium et le lanthane se trouvent à la **surface** des échantillons.
- Un second groupe pour lequel les éléments réactifs sont dispersés **dans la masse** des alliages (FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et Gilphal).

Sur les courbes du premier groupe d'échantillons nous retrouvons un régime cinétique perturbé. Nous sommes sans doute en présence d'un phénomène de "surdopage" qui conduit à l'augmentation de la vitesse d'oxydation par création d'une grande quantité de lacunes anioniques favorisant la diffusion rapide de l'oxygène au sein des produits de corrosion [Klöwer 2000]. Nous pensons que pour ceux du second groupe, nous avons un processus dominé par la diffusion des cations ou des anions lors de la croissance de l'alumine. On notera que d'une façon générale la prise de masse et les valeurs des constantes cinétiques (tableau F1-I) sont généralement plus faibles dans le cas où les éléments réactifs sont introduits dans la masse de l'alliage.

Diagrammes d'Arrhenius obtenus à partir des cinétiques d'oxydation des alliages FeCrAl

Les figures F1-1 à F1-6 montrent les diagrammes d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation des différents alliages.

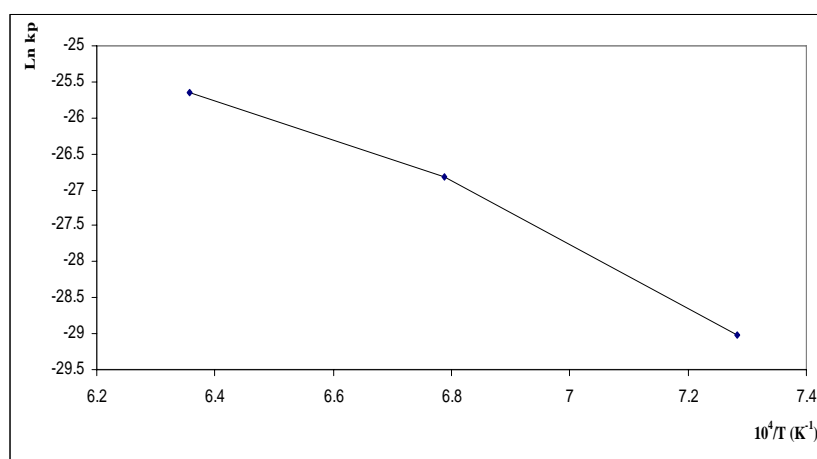


Figure F1-1 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation de l'alliage **FeCrAl-Ce,La** entre 1100 et 1300°C (k_p en $g^2 cm^{-4} s^{-1}$).

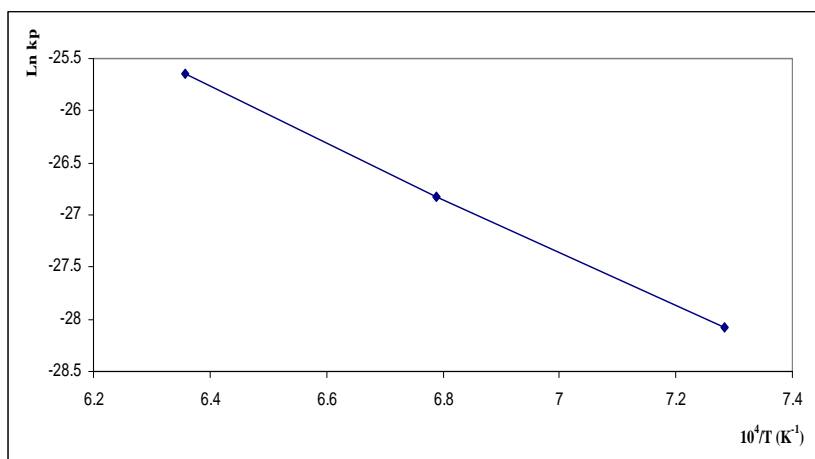


Figure F1-2 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation de l'alliage **FeCrAl- La** entre 1100 et 1300°C (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$).

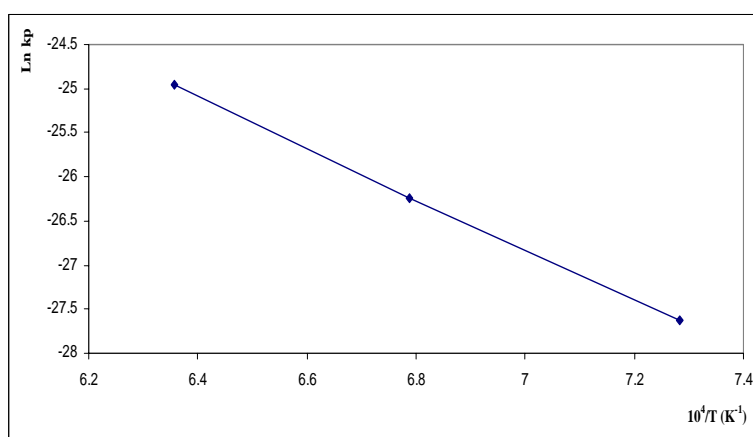


Figure F1-3 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation du **Gilphal** entre 1100 et 1300°C (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$).

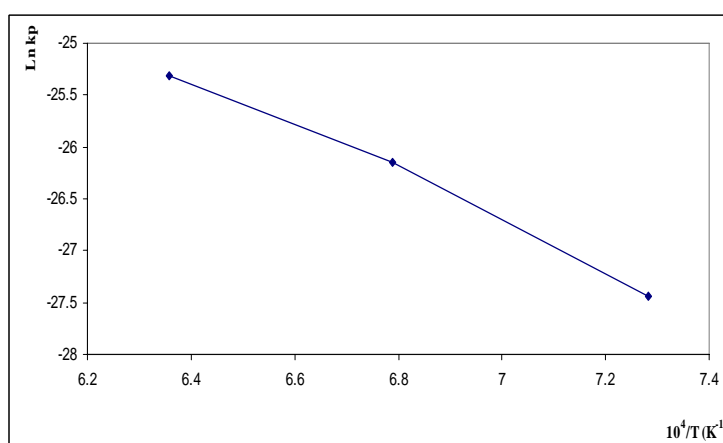


Figure F1-4 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation du **FeCrAl- modèle** entre 1100 et 1300°C (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$).

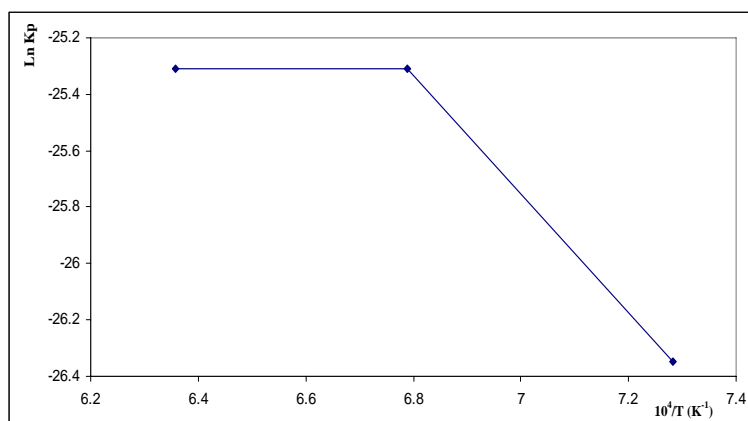


Figure F1-5 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation du **FeCrAl_SG_La** entre 1100 et 1300°C (L'énergie d'activation sera calculée entre 1100 et 1200°C) (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$).

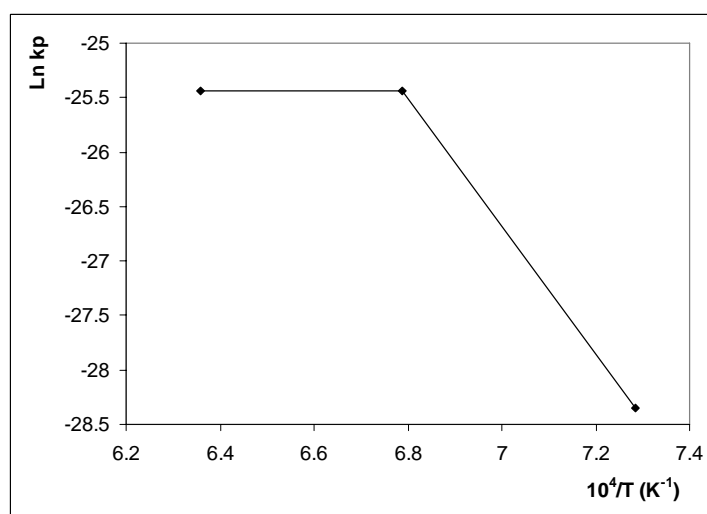


Figure F1-6 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation du **FeCrAl_SG_Ce** entre 1100 et 1300°C (k_p en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) (L'énergie d'activation sera calculée entre 1100 et 1200°C).

D'après les diagrammes d'Arrhénius (figures F1-1 à F1-6), les énergies d'activation calculées à partir de la pente des droites $\ln k_p = f(1/T)$, sont répertoriées dans le tableau F1-II.

Tableau F1-II : Energies d'activation relatives à l'oxydation des FeCrAl.

Alliages	Ea
FeCrAl-Ce,La	$304 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$
FeCrAl-La	$218 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 34 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Gilphal	$239 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
FeCrAl- modèle	$191 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$
FeCrAl_SG_La	$176 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
FeCrAl_SG_Ce	$282 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$

a) FeCrAl- modèle.

Dans le cas de la formation d'une couche d'alumine α sur un alliage exempt d'élément réactif, les énergies d'activation proposées dans la littérature sont comprises entre **220 et 360 kJ.mol⁻¹** [Ramanarayanan 1988 ; Andoh 1996 ; Hindam 1982]. La valeur de l'énergie d'activation que nous avons obtenue sur le FeCrAl-modèle est proche de celles de la littérature. Nos analyses DRX de la figure D1-1 indiquent que la couche d'oxyde est uniquement **constituée d'alumine alpha** dans la limite de détection de l'appareillage. Dans la gamme de température étudiée nous ne formons **pas les alumines de transition** qui conduisent généralement à des énergies d'activation environ deux fois plus faibles [Grabke 1996].

b) Dépôts sol-gel (Ce ou La)

Avec les dépôts sol-gel (Ce ou La), la situation est complexe car la couche n'est pas constituée de l'alumine α seule on retrouve une couche de CeO₂ (figure D1-5) ou de LaAlO₃ (figure D1-6) à l'interface externe (voir les micrographies de surface : figures E1-17 à E-28 et les fractographies : figures E1-54 à E1-57). Les énergies d'activation obtenues sont de l'ordre de **176 à 282 kJ.mol⁻¹** entre 1100°C et 1200°C. Par contre le diagramme montre qu'entre 1200 et 1300°C les k_p restent identiques et l'énergie d'activation devient nulle. Ce phénomène est certainement lié à la structure complexe de la couche formée (voir fractographies E1-54 à E1-57).

c) Eléments réactifs "dans la masse"

En présence d'éléments réactifs dans la masse des alliages, les énergies d'activation prennent des valeurs comprises entre **218 et 304 kJ.mol⁻¹**. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature pour des alliages contenant des terres rares [Andoh 1996 ; Wright (2001)]. Les couches sont principalement constituées d'alumine α (figures D1-2, D1-3, D1-4, D1-7, D1-8 et D1-9). Les effets du dopage éventuel de la couche se font apparemment peu sentir sur les énergies d'activation. On notera que le magnésium et la phase spinelle **MgAl₂O₄** sont parfois retrouvée lors des analyses. La présence de cet élément demande quelques explications.

d) Rôle du Magnésium

Sur les alliages FeCrAl-Ce,La et Gilphal, qui contiennent environ 50 ppm de magnésium dans leur composition massique, on retrouve la phase spinelle **MgAl₂O₄** sur les diffractogrammes (**DRX *in situ*** : D1-2 ; D1-4 ; DRX après **ATG 90h** : D1-7 ; D1-8 ; D1-9 ;

DRX après **Cyclages** D1-10 ; D1-11 et D1-12). Cet élément est toujours retrouvé à **l'interface externe** des couches d'oxyde (analyses EDS de surface : Figures E1-4 ; E1-12 ; E1-14 et E1-16 et sur les analyses EDS des coupes transversales : figures E1-40 ; E1-42). La teneur en magnésium augmente en surface quand la température est plus élevée. Les alliages FeCrAl commerciaux contiennent un certain nombre d'éléments mineurs qui peuvent affecter de façon significative le comportement à haute température. Les travaux de Dimyati ont montré que le magnésium présent à une concentration de seulement 80 ppm, peut modifier la composition et la morphologie des couches d'alumine [Dimyati 2003]. Ceci est aussi bien observé pour des durées d'oxydation de quelques minutes ou d'un millier d'heures d'oxydation. Comme le montre nos résultats, **le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine** et il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle MgAl_2O_4 . Selon cet auteur, un des **effets du magnésium** serait de **favoriser la formation de porosités** à l'intérieur de la couche ce qui affecte la croissance de la couche et son adhérence. Dans notre cas, si le caractère poreux des surfaces recouvertes de spinelle MgAl_2O_4 est avéré, il semble que **ces porosités ne se retrouvent pas dans l'épaisseur de la couche d'alumine**. De plus, comme le montre nos résultats cet élément **ne modifie pas** fondamentalement **le caractère parabolique** du régime cinétique de croissance de la couche d'oxyde comme cela est observé lors de la croissance des couches d'alumine pures.

*Le rôle du magnésium sur les propriétés de diffusion de la couche d'alumine ne peut pas s'apparenter au phénomène de **ségrégation dynamique** proposé par [Pint 1996]. Son cheminement au travers de la couche d'alumine est certainement beaucoup trop rapide par rapport à celui des éléments réactifs classiques (Ce, Y, La). Il peut donc difficilement bloquer les phénomènes de diffusion aux joints de grains de la couche d'alumine.*

*On peut souligner ici que **le caractère poreux de la surface** de la couche d'oxyde **peut être recherché** dans le cas d'implants chirurgicaux demandant une colonisation par le tissu osseux adjacent [Blackwood 2003].*

F1.2. Mode de croissance sur les alliages (FeCrAl modèle, FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La ; Gilphal et dépôts sol-gel)

Dans la gamme de température 1100 – 1300°C, nos analyses **DRX in situ** montrent qu'il n'y a **pas d'alumines de transition** formées au début des enregistrements (figure D1-1 à D1-6). Ces résultats sont en accord avec les études qui montrent que la principale alumine qui se forme au-dessus de 1000°C est **l'alumine α** . C'est à elle que sont attribuées les propriétés les

plus protectrices. En effet, à des températures plus faibles, des alumines de transition, γ ou θ - Al_2O_3 , peuvent se former [Messaoudi 1998 ; Kolarik 2001 ; Cueff 2003].

*En oxydant les alliages entre 1100 et 1300°C, nous évitons la **transition de phase**, des alumines γ , δ et θ en alumine α . Ces transitions de phase peuvent être à l'origine l'origine de **fissures** dans la couche qui pourrait être le siège de piqûres en corrosion aqueuse [Jedlinski 1993].*

a) Influence du chrome (Gilphal)

Après oxydation du Gilphal nous avons noté la présence systématique du chrome dans les couches d'oxyde formées (figures E1-12, E1-14, E1-16 et E1-40 à E1-42). Il faut noter que **c'est l'alliage qui en contient le plus** au départ (Tableau B-1) et que sur les autres alliages les couches d'oxyde n'en présentent quasiment jamais. De plus cet alliage présente un comportement plutôt satisfaisant à hautes températures.

L'**effet du chrome** a été expliqué par Prescott [Prescott 1992]. Il est ajouté à l'alliage pour empêcher la formation d'oxydes de fer. Par contre, l'ion Al^{3+} est plus mobile que l'ion Cr^{3+} , c'est donc l'alumine qui sera toujours formée en priorité. Dans les **étapes initiales**, il y a **oxydation du chrome** et du fer qui se retrouvent principalement **à l'interface interne** [Engkvist 2004 et Hou 2004] (Figure A-2). L'effet du chrome a fait l'objet des travaux de Zhang qui montre qu'à 1000°C sous 1 atmosphère d'oxygène les alliages Fe-10Al développent initialement une couche d'alumine Al_2O_3 mais qu'elle est remplacée rapidement par une couche feuilletée contenant des oxydes de fer et l'aluminium avec en plus un grand nombre de nodules d'oxyde de fer [Zhang 2006]. Quand cet auteur ajoute l'élément chrome à l'alliage de départ il observe l'effet du troisième élément dont l'oxyde possède une stabilité thermodynamique intermédiaire entre les deux autres oxydes. Un alliage de type Fe-10Cr-10Al forme alors une couche externe d'alumine exempte de nodules d'oxyde de fer. Par contre le chrome n'est pas censé empêcher l'oxydation interne de l'aluminium dans l'alliage. Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al il a aussi été montré que la résistance de l'alliage à subir le phénomène de « breakaway » est principalement dû à la **forte teneur en chrome** de l'alliage [Wolff 1998].

Le devenir du chrome d'un Gilphal est lié à la présence du zirconium. Pandey explique que le zirconium contenu dans le Gilphal bloque en partie la diffusion de l'aluminium au début de

l'oxydation et que l'on se retrouve avec une couche plus riche en chrome par la suite [Pandey 1990].

b) Effet des éléments d'alliage (La, Ce, Zr) : FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et Gilphal (Zr).

- Sur l'adhérence des couches après oxydation isotherme

Nos résultats montrent que sur ces alliages les cinétiques suivent des lois paraboliques. Les vitesses d'oxydation de ces alliages sont généralement les plus faibles (Tableau F1-I). Les **couches sont adhérentes** après les essais isothermes.

Un des principaux objectifs à atteindre concernant ce type d'acier est de garder la couche d'alumine **adhérente au substrat**. L'introduction d'éléments réactifs a été proposée par de très nombreux auteurs afin de limiter les fissures et les décollements des couches [Rhys-Jones 1987 ; Allam 1978 ; Strawbridge 1994 ; Turker 1995]. Ces éléments peuvent être introduits de plusieurs façons : en tant qu'éléments d'alliage [Przybylski 1989 ; Stringer 1989 ; Hou 1993 ; Tolpygo 2000], par dépôt superficiel [Chevalier 1997 ; Roure 1994] ou encore par implantation ionique [Bennet 1985 ; Haanappel 1988 ; Pérez 2000]. Wood [Wood 1981] et Chevalier [2007] ont répertorié la plupart des conclusions obtenues sur les travaux en relation avec l'effet d'un élément réactif sur l'oxydation des aciers à haute température.

Nous avons montré que l'adhérence des couches d'alumine est nettement améliorée sur les alliages FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et Gilphal grâce à la présence des éléments réactifs. Toutefois, le mode d'action de ces éléments est différent selon sa nature chimique. Nous allons donc examiner plus précisément les mécanismes mis en jeu par le lanthane et le zirconium. Le cérium de l'alliage FeCrAl-Ce,La n'étant jamais retrouvé après oxydation, nous ne présenterons pas de discussion à son sujet bien que sa teneur soit importante dans cet alliage.

- Rôle du lanthane

Au cours de cette étude le **lanthane** a été seulement retrouvé de façon ponctuelle à **l'interface externe** sur FeCrAl-La (figures E1-6 et E1-8). Le cérium n'est jamais retrouvé dans la couche d'oxyde. Sur les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Ce,La la **sous-couche** la plus **externe** est constituée de **grains équiaxes** de Al_2O_3 . La **sous-couche interne** se compose de **grains colonnaires** de Al_2O_3 (figures E1-45 à E1-49).

Selon Ishii le **lanthane permet de ralentir l'apparition de la chromine** Cr_2O_3 . Ainsi que nous l'avons observé, ce même auteur indique que l'addition de **lanthane** provoque une **diminution de la vitesse d'oxydation** [Ishii 2000]. Il propose que la vitesse de croissance des oxydes sur les aciers contenant les terres rares serait proportionnelle à la vitesse de **diffusion interne de l'oxygène au travers de la couche initiale de Al_2O_3** . Si on suppose que la couche initiale est celle formée par les grains équiaxes, il faudrait s'assurer que celle-ci **ne garde pas une épaisseur constante**. En effet, un processus limité par la diffusion dans une couche d'épaisseur constante donnerait une **cinétique linéaire**. En tout cas, ceci n'est jamais le cas dans notre étude où les courbes de prise de masse d'oxydation isothermes ont toujours une **allure parabolique**.

Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al, un ajout de 0.05 wt.% mischmetal (Ce, La) a diminué la vitesse d'oxydation à 1200°C, sous air [Wolff 1998]. Hiramatsu a montré que l'**addition de lanthane** permet de repousser le temps d'apparition du début d'oxydation catastrophique « breakaway » [Hiramatsu 1999]. Pendant la première étape, une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forme et s'épaissit au cours du temps jusqu'à ce que le substrat soit suffisamment appauvri en aluminium pour qu'une couche d'oxyde de chrome se forme à l'interface couche-alliage. Cette dernière croît à une vitesse relativement faible jusqu'à ce que l'oxydation catastrophique se manifeste. L'intérêt principal de son travail est d'avoir analysé par microscopie électronique à transmission (MET) la coupe transversale de la couche formée sur l'alliage contenant le lanthane, avant le « breakaway ». A ce moment là, la couche est composée de la sous-couche externe constituée de grains équiaxes de Al_2O_3 et d'une sous-couche interne qui se compose de grains colonnaires de Al_2O_3 . La **ségrégation du lanthane** est observée aux **joints de grains** de l'oxyde et **sa concentration augmente en direction de la partie la plus externe de la couche** [Hiramatsu 1999].

Ces résultats sont en accord avec nos observations qui montrent que le **lanthane** a été seulement retrouvé de façon ponctuelle **à l'interface externe**.

Nos résultats montrent que la présence de lanthane dans la composition initiale d'un l'alliage a des effets particulièrement bénéfiques sur l'oxydation jusqu'à 1300°C. Sa localisation permet de penser que l'action du lanthane peut être décrit dans cadre du modèle de ségrégation dynamique. Afin de confirmer ces résultats il serait nécessaire d'envisager des expériences de marquage isotopique ^{18}O , SIMS et MET.

- Rôle du zirconium

Nos analyses EDS ont montré que le **zirconium** du **Gilphal** est présent dans des cavités à l'interface interne (figure E1-44). Sa présence est liée à la création des pics d'ancrage à 1300°C (figure E1-43). On notera que, sans être le meilleur des alliages testés, le Gilphal présente un comportement relativement satisfaisant du point de vue cinétique (figures C1-1 ; C1-2 et C-3). Du point de vue structural, il ne subit pas de décollement après 90 heures d'oxydation isotherme. Par contre, la couche **contient du chrome** (figures E1-11 ; E1-13 et E1-15).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Pandey [Pandey 1990] qui explique que le **zirconium** contenu dans le Gilphal **bloque** en partie la **diffusion de l'aluminium** au début de l'oxydation et que nous nous retrouvons avec une couche plus riche en chrome. On peut alors expliquer le fait que la prise de masse du Gilphal est toujours relativement faible au début de l'oxydation (période transitoire) et que la constante parabolique k_p est plus élevée que pour les autres aciers par la suite (Tableau F1-I).

Pandey a étudié l'effet du zirconium sur l'oxydation d'un alliage Fe-15wt%Cr-4wt%Al sous air, O_2 et O_2 -10% H_2O entre 1000 et 1150 °C en condition isotherme et jusqu'à 1300 °C en condition cyclique [Pandey 1990]. A 1200°C, sous air, la teneur de **0.2 wt% de Zr** permet d'obtenir une **meilleure** résistance, à l'oxydation en condition cyclique et en condition isotherme, **que pour les teneurs de 0.55 wt% et 1 wt%**. Il a montré que l'addition de **zirconium** permet **d'augmenter l'adhérence** des couches d'oxyde alors que des décollements massifs interviennent sur l'alliage de base. Dans la couche d'oxyde, **le zirconium** se retrouve **à l'intérieur de nodules** en compagnie de l'élément fer [Pint 1995]. En accord avec ce qu'a montré cet auteur, nos résultats de DRX (figures D1-4 ; D1-7 ; D1-8 et D1-9) révèlent la présence de ZrO_2 dans la couche d'oxyde $\alpha-Al_2O_3$. Nous avons aussi montré que les nodules contenant la **zircone** peuvent jouer le rôle de **pics d'ancrage** (figure E1-43, E1-86 et E1-88).

Une théorie selon laquelle les éléments réactifs permettent **l'ancrage** de la couche est avancée par Lustman [Lustman 1950]. Les irrégularités d'interface distribuent les contraintes mécaniques et préviennent les fissurations, en favorisant donc l'adhérence de la couche. Mc.Donald a introduit la notion de complexes qui augmentent la force d'adhésion entre la couche et l'alliage avec des liaisons chimiques plus fortes [Mc.Donald 1965].

Le zirconium contenu dans le Gilphal peut bloquer en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation. Ceci conduit à une couche plus riche en chrome qui peut éventuellement montrer une faiblesse en tant que barrière de diffusion aux températures plus élevées que 1200°C (voir cyclage à 1300°C).

Par contre, la bonne adhérence de l'alumine est liée à la présence des grains de zircone, qui induisent la formation pics d'ancrage dans le métal.

- Convolutions et diffusion mixte

Comme sur l'alliage FeCrAl-modèle (figures E1-1, E1-2 et E1-3), les surfaces des couches ne présentent généralement pas de convolutions (figures E1-5 à E1-15). Seul le **Gilphal** a tendance à montrer une **surface ridée** à toutes températures. L'aspect ondulé de la couche d'oxyde serait la conséquence d'une **diffusion mixte** dans la couche d'alumine. La diffusion d'ions oxygène aux joints de grains d'alumine et d'ions aluminium dans le volume du grain, entraînerait une croissance latérale des grains d'oxyde [Wood 1981 ; Liu 2000 ; Chevalier 2004 ; Chevalier 2006].

*L'hypothèse d'une diffusion mixte est en accord avec le fait que c'est sur Gilphal que les **grains équiaxes** occupent toute l'épaisseur de la couche à 1100 et 1300°C et presque la moitié de la couche à 1200°C (figures : E1-51 ; E1-52 et E1-53). En effet, la présence de grains équiaxes est généralement associée à la diffusion mixte dans les couches d'alumine.*

- Structure colonnaire et diffusion unique

Sur les **fractographies** nous avons constaté que les couches sont toutes constituées de grains équiaxes à l'interface externe et de **grains colonnaires** à l'interface interne. Les grains équiaxes occupent toute l'épaisseur de la couche à 1300°C sur le FeCrAl-La (figure E1-50) et sur le Gilphal (figure E1-53). L'alliage FeCrAl-(Ce,La), qui montre **le meilleur comportement**, présente une structure à 80% **colonnaire à toute température** (figures E1-45, E1-46 et E1-47). C'est aussi celui qui montre **la plus faible taille de grain** à l'interface externe (figures E1-1, E1-2 et E1-3). Ramanarayanan et ses collaborateurs suggèrent que la présence d'éléments réactifs soit à l'origine de la formation d'une **couche à grains fins** [Ramanarayanan 1988]. Ce serait toujours la **diminution de la vitesse de migration des ions aluminium aux joints de grains** qui serait à l'origine de cette finesse. Cette variation de taille des grains induirait alors le développement d'une couche d'alumine colonnaire dont la morphologie favoriserait l'augmentation de l'adhérence de la couche au substrat, **ce qui est bien observé sur l'alliage FeCrAl-(Ce,La)**. Pint associe la croissance **colonnaire** à un

processus de **diffusion unique** et non mixte [Pint 1995]. Ses travaux ont été réalisés pour déterminer la nature des mécanismes de transport durant l'oxydation. En utilisant un marquage isotopique avec l'oxygène ^{18}O , il met en évidence un changement de mécanisme du transport de matière directement lié au dopage de l'alumine par l'**yttrium** ou le **zirconium** que l'on retrouve à la surface de la couche d'oxyde formée à 1200°C. On passerait alors, avec l'introduction d'yttrium, d'un mécanisme de diffusion mixte des ions Al^{3+} et O^{2-} , à un transport majoritairement assuré par diffusion interne de l'oxygène. L'élément actif serait alors directement responsable de ce mécanisme en bloquant la diffusion de l'aluminium aux joints de grains. Cette interprétation serait aussi vérifiée par Mennicke [Mennicke 2000].

*La présence simultanée du cérium et du lanthane dans l'alliage **FeCrAl-(Ce,La)** conduit à la croissance **colonnaire** due à un processus de **diffusion unique d'oxygène**.*

c) Effet des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium.

Sur le plan cinétique, les échantillons recouverts de dépôts sol-gel ont pratiquement toujours montré des vitesses d'oxydation plus élevées que pour le FeCrAl-modèle et les autres alliages (figures C1-1 ; C1-2 et C-3). Les figures E1-17 à E1-28 montrent que pour les alliages recouverts de dépôt sol-gel les couches ont une structure toujours ridée. Les fractographies montrent que les couches sont uniquement constituées de grains équiaxes (figures E1-54 à E1-57). Le cérium et le lanthane se trouvent toujours à l'interface externe (figure E1-18 ; E1-24 ; E1-26 ; E1-28). Les analyses DRX *in situ* à 1100°C indiquent que les oxydes contenant les éléments réactifs sont la cérine CeO_2 (JCPDS 44-1086) (figures D1-5) ou l'oxyde LaAlO_3 (JCPDS 31-0022) (figure D1-6). Les analyses DRX classiques effectuées après oxydation aux températures supérieures indiquent la présence de ces mêmes oxydes (figures D1-7 à D1-9)

Sur le FeCrAl_SG_La, le recuit sous argon permet à l'alumine Al_2O_3 de réagir avec l'oxyde La_2O_3 du dépôt sol-gel, pour former LaAlO_3 suivant la réaction (1) :



Cela veut dire que la pression d'oxyde résiduelle est suffisante pour former l'alumine sur l'alliage lors du recuit à 900°C ($p_{\text{O}_2} > 10^{-38}$ atm).

Le cérium se retrouve sous forme de CeO_2 et ne subit aucune autre transformation lors de l'oxydation. Cet oxyde a en effet très peu de possibilité de former des oxydes mixtes lors des oxydations sous air [Buscail 1995].

Les comportements observés en présence des **dépôts sol-gel** peuvent être interprétés par un effet de **surdopage**. Ce phénomène conduit à l'augmentation de la vitesse d'oxydation par création d'une grande quantité de lacunes anioniques favorisant la diffusion rapide de l'oxygène au sein des produits de corrosion [Klöwer 2000].

En présence d'un dépôt sol-gel, les phénomènes de diffusion sont certainement mixtes étant donné la structure convoluée des couches et la présence des grains équiaxes. Les effets négatifs des dépôts sol-gel sont apparemment liés à un effet de surdopage.

F1.3. Adhérence des couches d'alumine – Cyclage Thermique (FeCrAl modèle, FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La ; Gilphal et dépôts sol-gel)

Les courbes de variation de masse (figures C1-4 à C1-6) montrent qu'à 1100 et 1200°C les alliages FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La et Gilphal ne montrent pas de pertes de masse. Pour les autres échantillons (FeCrAl-modèle ; FeCrAl-SG-La et FeCrAl-SG-Ce) les pertes sont précoces, les dépôts sol-gel apportent peu d'amélioration concernant l'adhérence des couches. Seul un dépôt sol-gel de lanthane permet une légère amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde formée à 1100°C.

Des différences beaucoup plus nettes apparaissent lors du cyclage à 1300°C :

- Même à 1300°C, les alliages FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La ont des comportements cinétiques corrects (faibles pertes de masse) grâce à la présence du lanthane qui induit un processus de diffusion unique comme cela a été décrit plus haut.

Du point de vue morphologique, les alliages FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La montrent toujours des surfaces planes exemptes de décollements après plus de 50 cycles (figures E1-58 à E1-65). Les couches sont uniquement constituées d'alumine. En coupe transversale, le FeCrAl-La montre l'oxydation de fissures internes dans le métal, à 1300°C. Le lanthane est parfois retrouvé dans ces fissures qui sont certainement générées par le cyclage thermique.

- A 1300°C, le Gilphal montre un gain de masse suivant un régime linéaire (figure C1-6). Le Gilphal est recouvert de surfaces ridées, mais les couches sont toujours adhérentes. A 1300°C,

des fissures sont tout de même observées au sommet des rides (figure E1-70). A cette température on notera que tous les éléments de l'alliage sont retrouvés (en faible quantité) dans la couche d'alumine (figure E1-71). Ceci est certainement lié au comportement cinétique observé avec un gain de masse linéaire et relativement important (figure C1-6). Ce comportement est certainement lié au fait que le zirconium contenu dans le Gilphal bloque en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation [Pandey 1990]. On se retrouve avec une couche plus riche en chrome ce qui lui donne de moins bonnes propriétés de barrière de diffusion avec des k_p plus élevés (Tableau F1-I). Après cyclage thermique, le zirconium est retrouvé localement dans la couche d'alumine (Figures E1-86 à E1-89). Il se situe au centre de plots d'ancrage en alumine qui contribuent à la bonne adhérence de la couche comme cela est proposé par Lustman [Lustman 1950].

- Pour les échantillons recouverts de dépôts **sol-gel**, les pertes de masse initiales sont suivies de gains de masse selon des processus d'**oxydation catastrophique** à 1300°C. Les observations morphologiques ont été faites avant les prises de masse catastrophiques. Elles montrent que des parties de couche se sont décollées et que les couches restantes sont ridées. Les analyses EDS montrent de **très fortes proportions de fer et de chrome dans les couches d'oxyde** qui sont les prémices de l'oxydation catastrophique qui va suivre. Dans tous les cas le lanthane n'est pas retrouvé à la surface de l'échantillon car LaAlO_3 est parti avec les morceaux de couche décollés. On retrouve parfois quelques traces de cérium à la surface des échantillons après 13 cycles à 1300°C mais la plus grande partie du dépôt s'est décollé. Lors de l'étude en condition cyclique on retrouve les effets d'un surdopage des échantillons [Klöwer 2000]. Il faudrait sans doute limiter les quantités déposées afin d'éviter cet effet néfaste.

L'adhérence de la couche d'oxyde est très bonne sur les alliages FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et Gilphal grâce à la présence des éléments réactifs.

*L'action du **lanthane** peut être décrit dans cadre du modèle de ségrégation dynamique et du dopage de la couche d'alumine.*

*Le **zirconium** contenu dans le Gilphal peut bloquer en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation. Par contre, la bonne adhérence de l'alumine est liée à la présence des grains de zircon, qui participent à la création de pics d'ancrage à l'interface interne.*

*Les **dépôts sol-gel** de cérium et de lanthane (même recuits) ne semblent pas apporter d'amélioration quant à l'adhérence des couches en condition cyclique par rapport au FeCrAl-modèle. Ceci est dû à un phénomène de surdopage.*

Conclusion

FeCrAl

Chapitre G1

Conclusions

L'oxydation entre 1100 et 1300°C permet d'éviter la **transition de phase** des alumines γ , δ et θ en alumine α . On évite la formation de **fissures**, dues aux transitions de phases dans la couche, qui pourrait être le siège de piqûres en corrosion aqueuse.

Nos résultats montrent que la présence de **lanthane** dans la composition initiale d'un l'alliage a des effets **particulièrement bénéfiques** sur l'oxydation jusqu'à 1300°C.

L'adhérence de la couche d'oxyde est nettement améliorée sur les alliages FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et sur le Gilphal grâce à la présence des éléments réactifs.

L'action du **lanthane** peut être décrite dans cadre du modèle de **ségrégation dynamique** dans la couche d'alumine avec un blocage de la diffusion cationique externe.

Le **rôle du magnésium** sur les propriétés de diffusion de la couche d'alumine ne peut pas s'apparenter à un phénomène de **ségrégation dynamique**. On peut souligner ici que le **caractère poreux de la surface** lié à la présence de MgAl_2O_4 **peut être recherché** dans le cas d'implants chirurgicaux demandant une surface rugueuse.

La **présence de chrome** dans les couches d'oxyde formées sur le **Gilphal** est liée au zirconium qui bloque en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation. La présence du chrome conduit à des vitesses d'oxydation plus grandes en condition isotherme et cyclique.

Le **zirconium** contenu dans le Gilphal peut bloquer en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation. Par contre, la **bonne adhérence** de l'alumine est liée à la présence des grains de zircone, qui agissent comme **pics d'ancrage** à l'interface interne.

La présence simultanée du cérium et du lanthane (mischmétal) dans l'alliage **FeCrAl-(Ce,La)** conduit à une croissance **colonnaire probablement** due à un processus de **diffusion unique d'oxygène**.

En présence d'un **dépôt sol-gel**, les phénomènes de **diffusion** sont certainement **mixtes** étant donné la structure convoluée des couches et la présence des grains équiaxes.

Les dépôts sol-gel de cérium et de lanthane (même recuits) **n'améliorent pas l'adhérence** des couches en condition cyclique. Ceci est dû au phénomène de **surdopage** et au peu d'adhérence du dépôt sur la surface.

L'ensemble des résultats nous conduit à penser qu'une pré-oxydation à 1100°C des alliages FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La et Gilphal, doit pouvoir conduire à une **bonne protection contre la corrosion aqueuse**. La troisième partie du mémoire permettra de vérifier si ces prédictions sont vérifiées par la mise en place des tests de corrosion par piqûre.

Deuxième partie

Oxydation de l'acier

AISI 316L

et AISI 304

Chapitre C2

Etude Cinétique AISI 316L et AISI 304

CHAPITRE C2

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CINETIQUE - AISI 316L et AISI 304

C2.1. Résultats cinétiques de l'oxydation isotherme des aciers AISI 316L et AISI 304

C2.1.1. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 700°C

La figure C2-1 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 700°C.

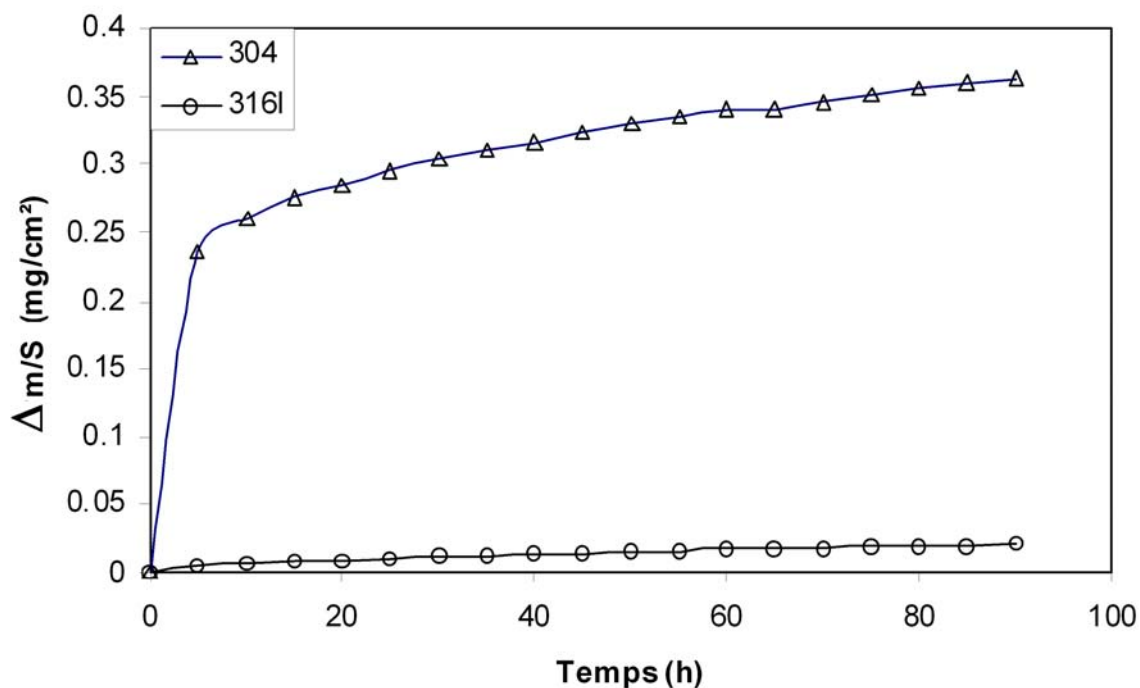


Figure C2-1 : Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 700°C.

A 700°C, Les constantes paraboliques calculées après 5 heures d'oxydation sont les suivantes

$$k_{p316} = 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ g}^2\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ pour l'acier AISI 316 L}$$

$$k_{p304} = 9 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ pour l'acier AISI 304 (calculée après 5h d'oxydation)}$$

La vitesse d'oxydation est plus faible avec l'acier AISI 316L. Cet acier montre une prise de masse très faible pendant les 90 premières heures d'oxydation. Par contre, l'acier AISI 304 présente une prise de masse plus importante que pour l'acier AISI 316L. La prise de masse de ce dernier est même plus grande que celle obtenue à 800°C au bout de 90 heures (figure C2-2). Ceci est dû à la prise de masse particulièrement importante de l'acier AISI 304 pendant les 5 premières heures d'oxydation à 700°C.

Une explication possible du comportement transitoire de l'acier AISI 304, à 700°C est que la formation des oxydes contenant du fer est favorisée au détriment de la chromine (voir chapitre E2).

C2.1.2. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 800°C

La figure C2-2 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 800°C.

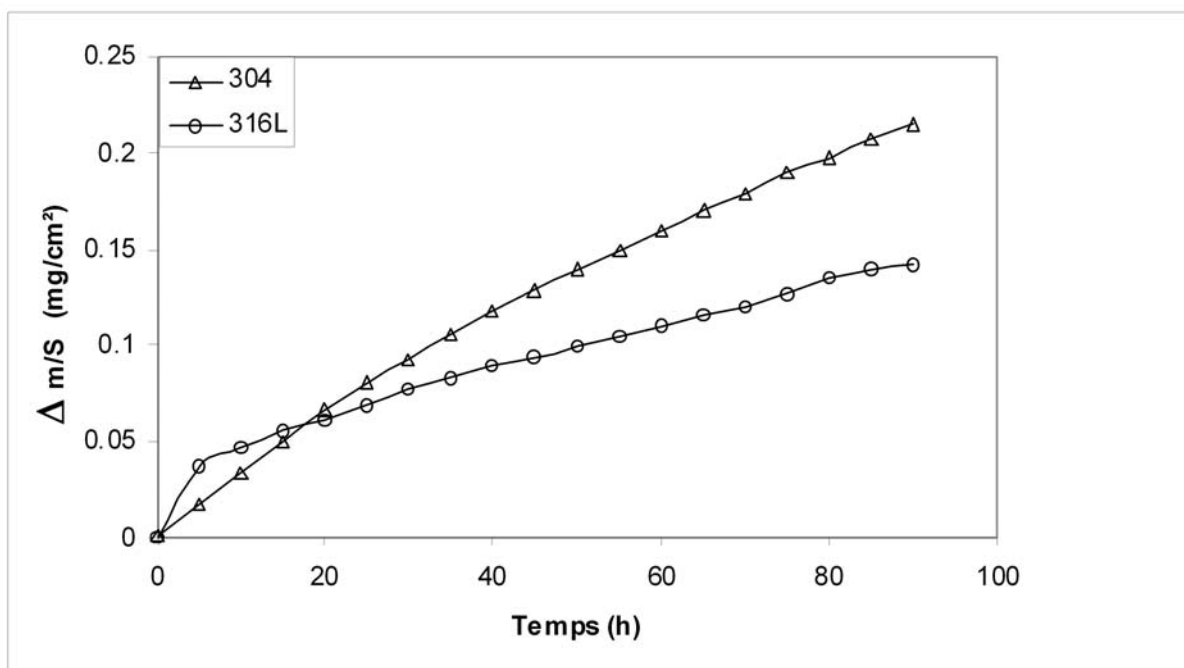


Figure C2-2 : Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 800°C.

A 800°C, la prise de masse est plus faible pour l'acier AISI 316L par rapport à l'AISI 304. La constante de vitesse parabolique k_p est aussi plus faible dans le cas du AISI 316L ($k_p = 4,10 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) par rapport à l'AISI 304 ($k_p = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$). Par contre l'AISI 316 L a une prise de masse un peu plus rapide au début. Il apparaît alors une courte étape transitoire

de 5 heures au cours de laquelle la prise de masse est plus rapide et n'obéit pas au régime parabolique observé par la suite.

C2.1.3. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 900°C

La figure C2-3 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 900°C.

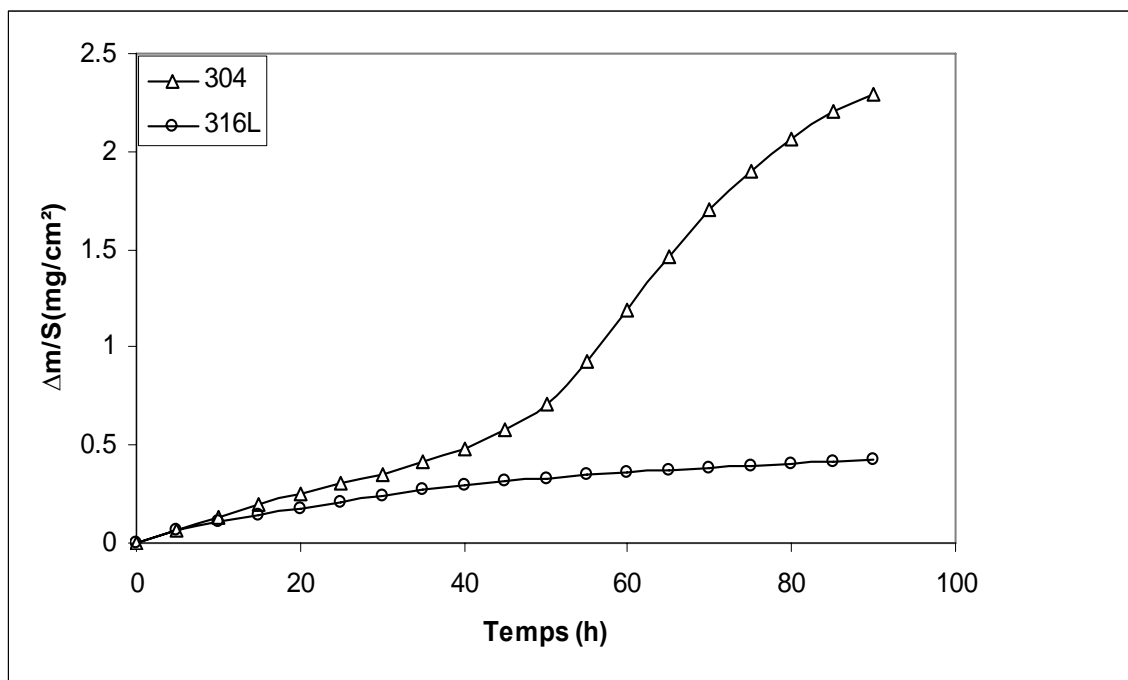


Figure C2-3 : Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 900°C.

A 900°C, la prise de masse est plus faible pour l'acier AISI 316L par rapport à l'AISI 304. La constante de vitesse parabolique k_p est aussi plus faible dans le cas de l'AISI 316L ($k_{p316L} = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) pendant les 40 premières heures d'oxydation. Le k_p calculé avant 40h d'oxydation pour l'acier AISI 304 à 900°C est de : $k_{p304} = 1,97 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Après 40h d'oxydation, l'acier AISI 316L suit toujours le même **régime parabolique** alors que l'acier AISI 304 montre une **prise de masse catastrophique**.

C2.1.4. Oxydation des aciers AISI 316L et AISI 304 à 1000°C

La figure C2-4 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 1000°C.

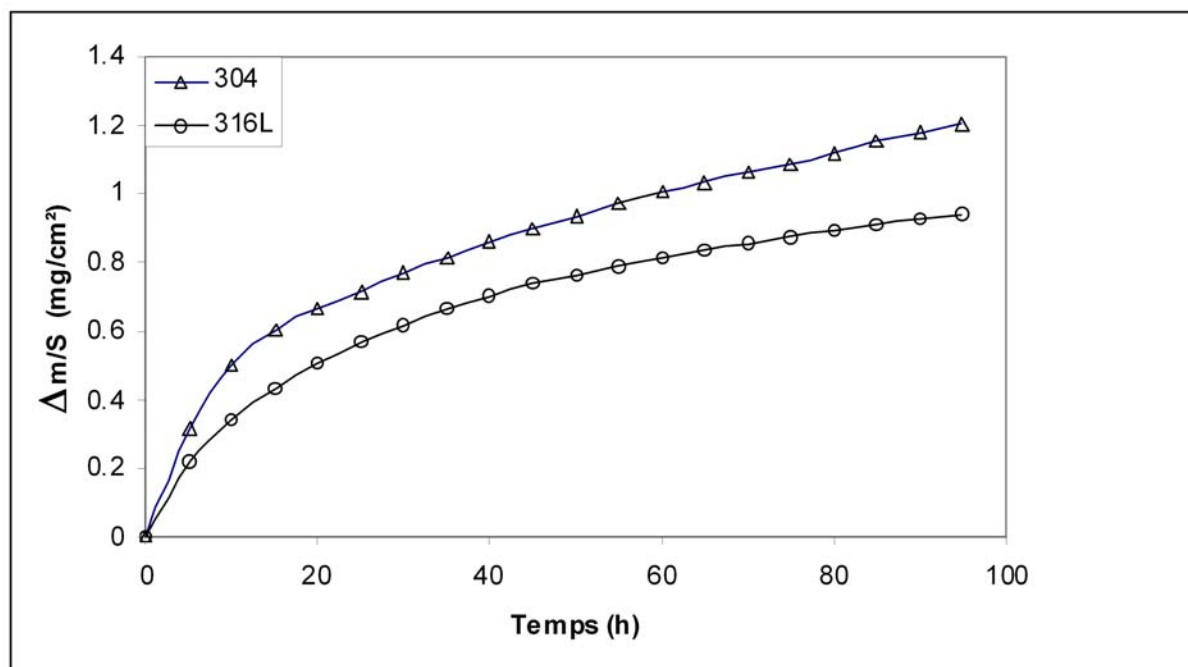


Figure C2-4 : Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 1000°C.

Les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L et AISI 304 à 1000°C sont paraboliques jusqu'à 90h. La constante de vitesse parabolique k_p est légèrement plus faible pour l'AISI 316L ($k_p = 2,56 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) par rapport au AISI 304 : $k_p = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$). L'acier AISI 316L ne montre pas la période transitoire rapide de 10 h observée sur l'acier AISI 304 au début de l'oxydation à 1000°C.

C2.2. Résultats cinétiques de l'oxydation cyclique de l'acier AISI 316L

La variation de la masse rapportée à la surface de chaque échantillon est tracée en fonction du nombre de cycles (20h + 4h) sur la figure C2-5. Pour chaque température, nous avons représenté la variation de masse enregistrée sur les échantillons.

Nous observons une allure de courbe parabolique du début à la fin du test pour les températures de 700 à 1000°C. A 900 et 1000°C, même si les courbes représentent globalement un gain de masse, nous noterons la présence d'ondulation sur la courbe et nous

avons observé des décollements de couche au cours du test. De 700°C à 800°C, les couches d'oxyde formées sont adhérentes jusqu'à 50 cycles, (1000 h).

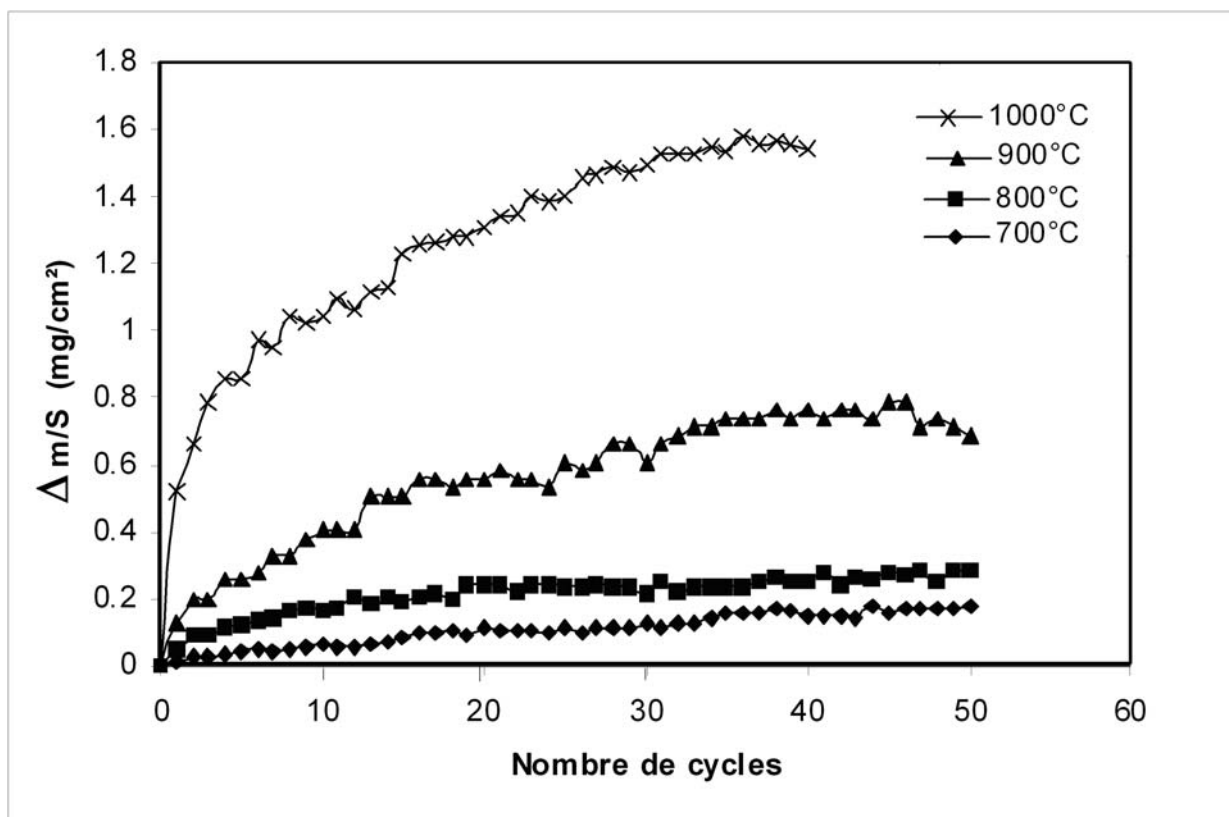


Figure C2-5 : Courbes de variation de masse, obtenues lors des cycles thermiques (20h + 4h) sur l'acier AISI 316L entre 700 et 1000°C sous air.

Chapitre D2

Analyses DRX AISI 316L

CHAPITRE D2

Analyse par DRX - de l'Acier AISI 316L

D2. 1. Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation de l'acier AISI 316L

D2.1.1. Analyse *in situ* par DRX de l'AISI 316L à 700°C durant 30 heures

► Les analyses DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 30 premières heures d'oxydation de l'acier à 700°C sont données sur la figure D2-1.

L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la germination de la chromine Cr_2O_3 (*JCPDS 38-1479*) dès la première heure d'oxydation. Le spinelle au manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ (*JCPDS 33-0892*) ne se forme qu'à partir de la 7^{ème} heure d'oxydation. A 700°C, la couche d'oxyde formée est très fine, les pics du métal sont toujours visibles pendant et après oxydation.

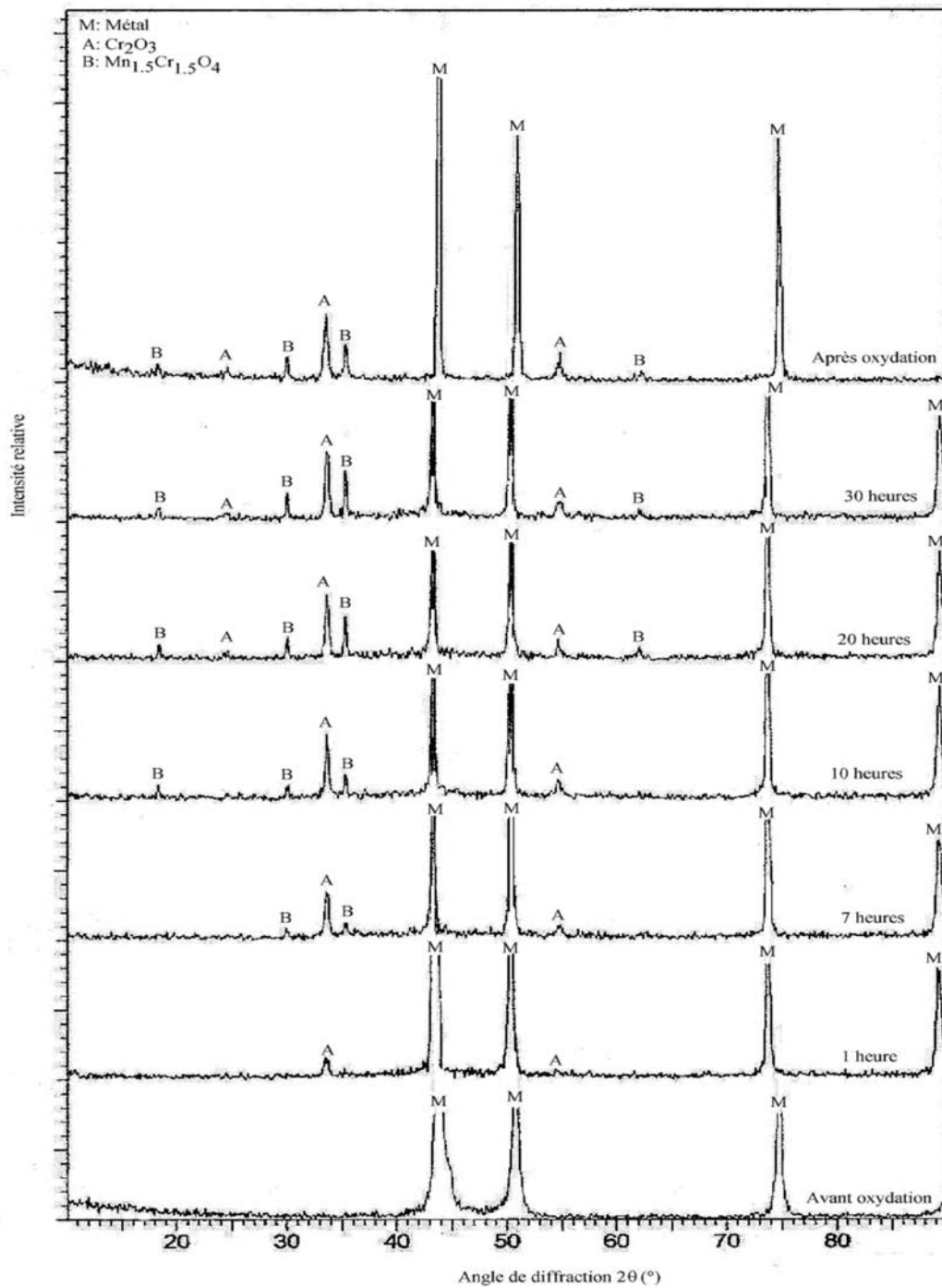


Figure D2-1 : Analyse par DRX *in situ*, lors de l'oxydation de l'acier AISI 316 L à 700°C durant 30 heures.

D2.1.2. Analyse *in situ* par DRX de l'AISI 316L à 800°C durant 30 heures

► Les analyses DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 30 premières heures d'oxydation de l'acier à 800°C sont données sur la figure D2-2.

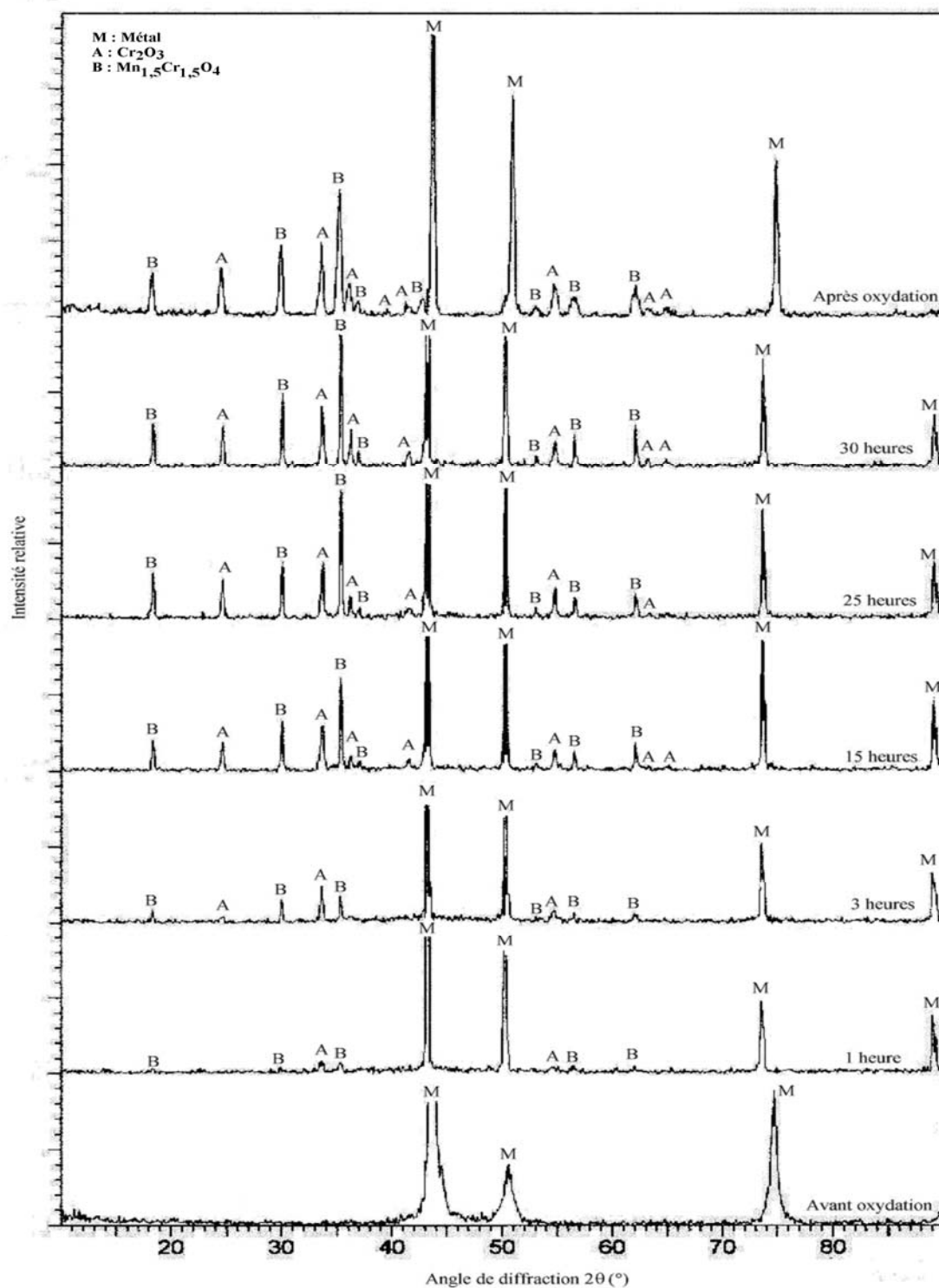


Figure D2-2 : Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation de l'acier AISI 316L à 800°C durant 30 heures.

A 800°C, l'analyse DRX *in situ* révèle la formation des oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ dès la première heure d'oxydation. La proportion relative des deux phases évolue peu en fonction du temps. Le métal est toujours apparent durant le test d'oxydation.

D2.1.3. Analyse *in situ* par DRX de l'AISI 316L à 900°C durant 30 heures

► Les analyses DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 30 premières heures d'oxydation de l'acier à 900°C sont données sur la figure D2-3.

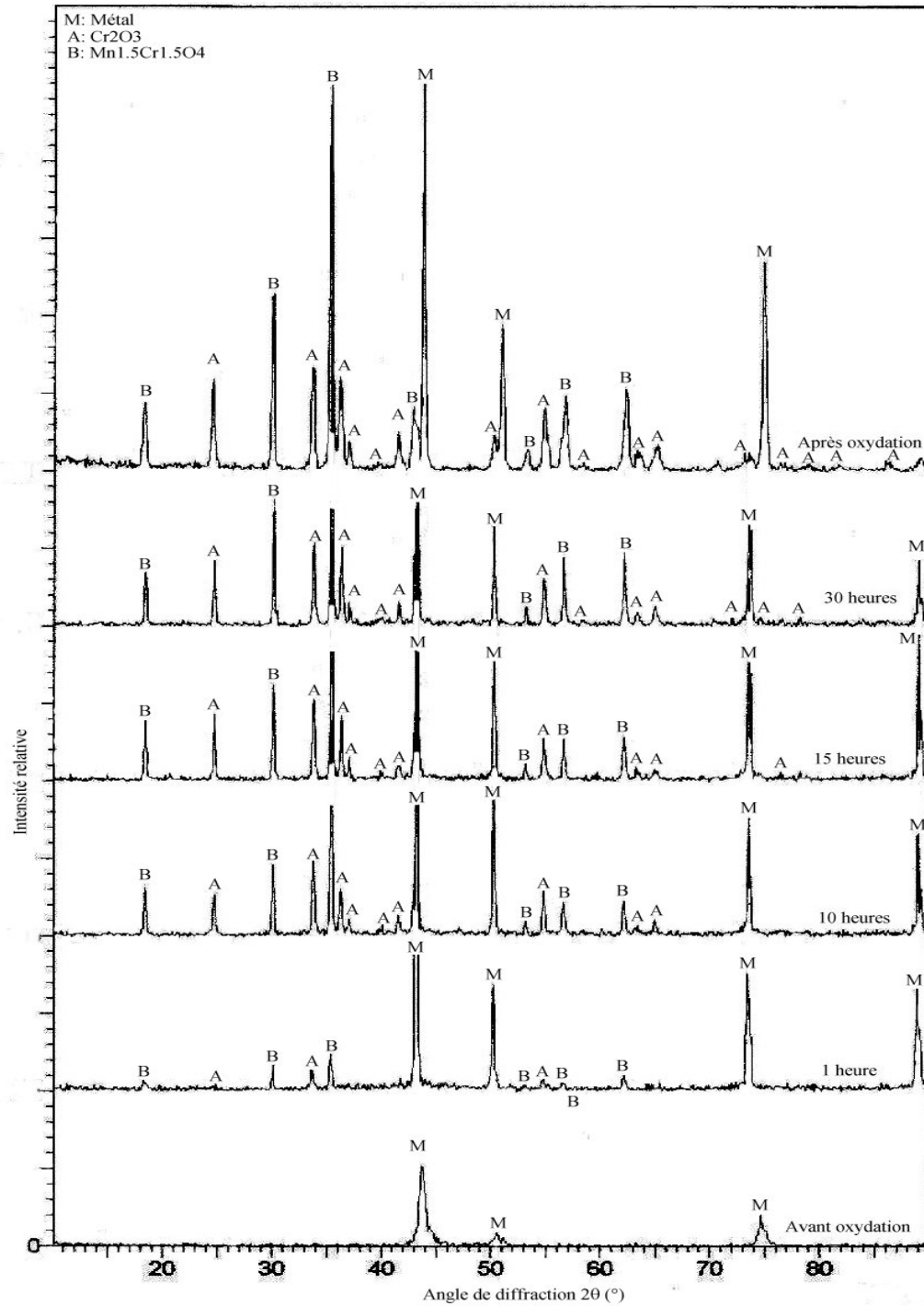


Figure D2-3 : Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation de l'aciers AISI 316L à 900°C durant 30 heures.

A 900°C, l'analyse DRX *in situ* révèle la formation des oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ dès la première heure d'oxydation. L'intensité des pics de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est plus importante que celle des pics de Cr_2O_3 ce qui signifie que $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ se trouve situé à l'interface externe de la couche d'oxyde. Le métal est moins détectable qu'aux températures précédentes. Ceci indique que la couche d'oxyde est plus épaisse mais encore assez fine pour ne pas masquer totalement le substrat métallique.

D2.1.4. Analyse *in situ* par DRX de l'AISI 316L à 1000°C durant 30 heures

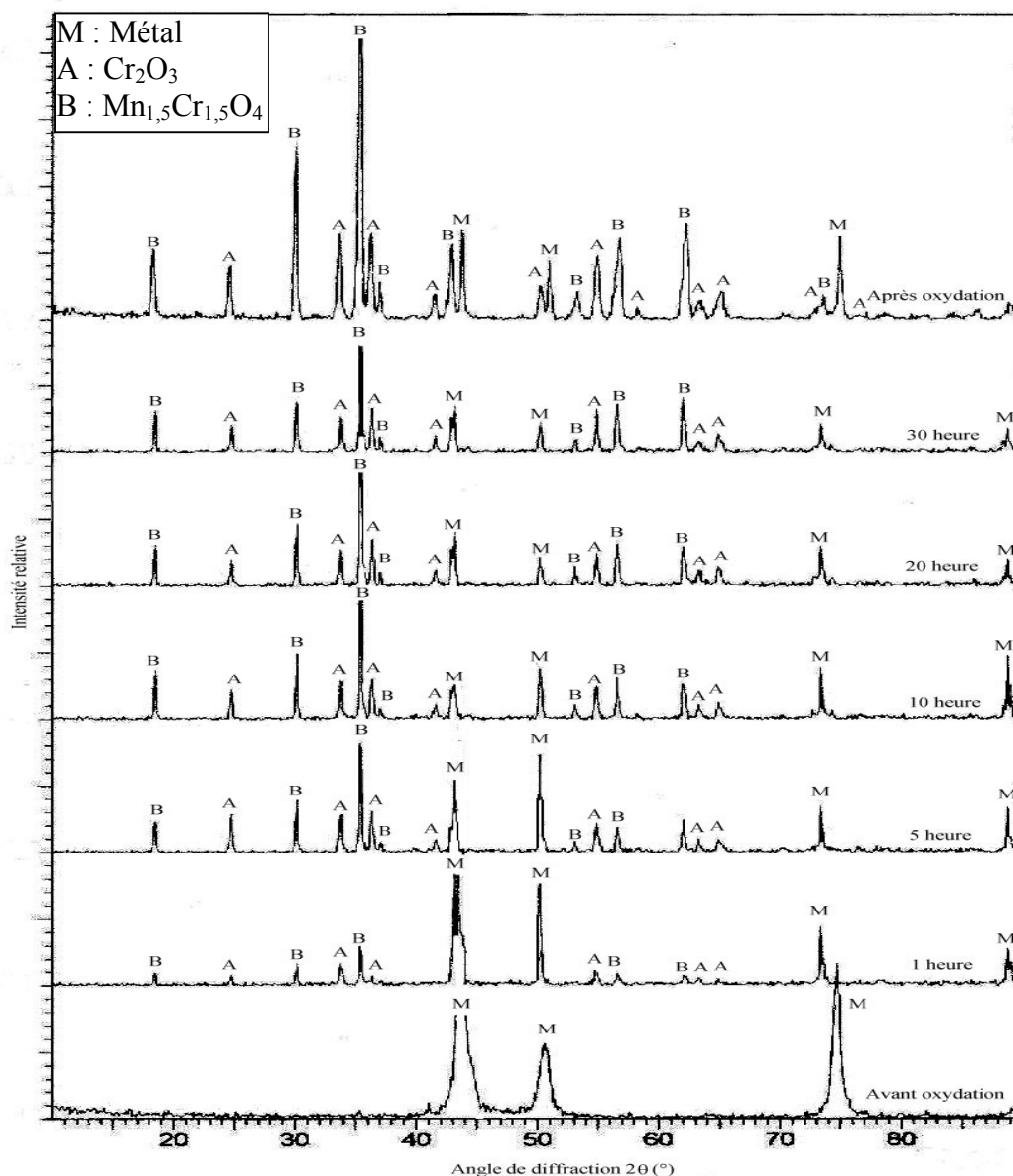


Figure D2-4 : Analyse par DRX *in situ* lors de l'oxydation de l'acier AISI 316L à 1000°C durant 30 heures.

Comme à 800 et 900°C, l'analyse DRX *in situ* révèle la formation des oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ dès le début de l'oxydation à 1000°C. L'intensité des pics de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est plus importante que celle des pics de Cr_2O_3 ce qui signifie que $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ se trouve à l'interface externe de la couche d'oxyde. Le métal est encore moins bien détecté sur les

diffractogrammes obtenus à 1000°C par rapport ceux enregistrés à 900°C suite à la présence d'une couche plus épaisse.

D2. 2. Analyses par DRX sur l'AISI 316L, après 125 heures d'oxydation isotherme entre 700 et 1000°C.

Ces analyses ont été effectuées afin de détecter d'éventuelles modifications dans la structure des couches d'oxyde entre 30 et 125 heures d'oxydation. Les analyses suivantes ont été effectuées sur la surface des échantillons oxydés en ATG.

► La comparaison des analyses par DRX sur l'AISI 316L, après **125 heures d'oxydation** isotherme entre 700 et 1000°C est présentée sur la figure D2-5

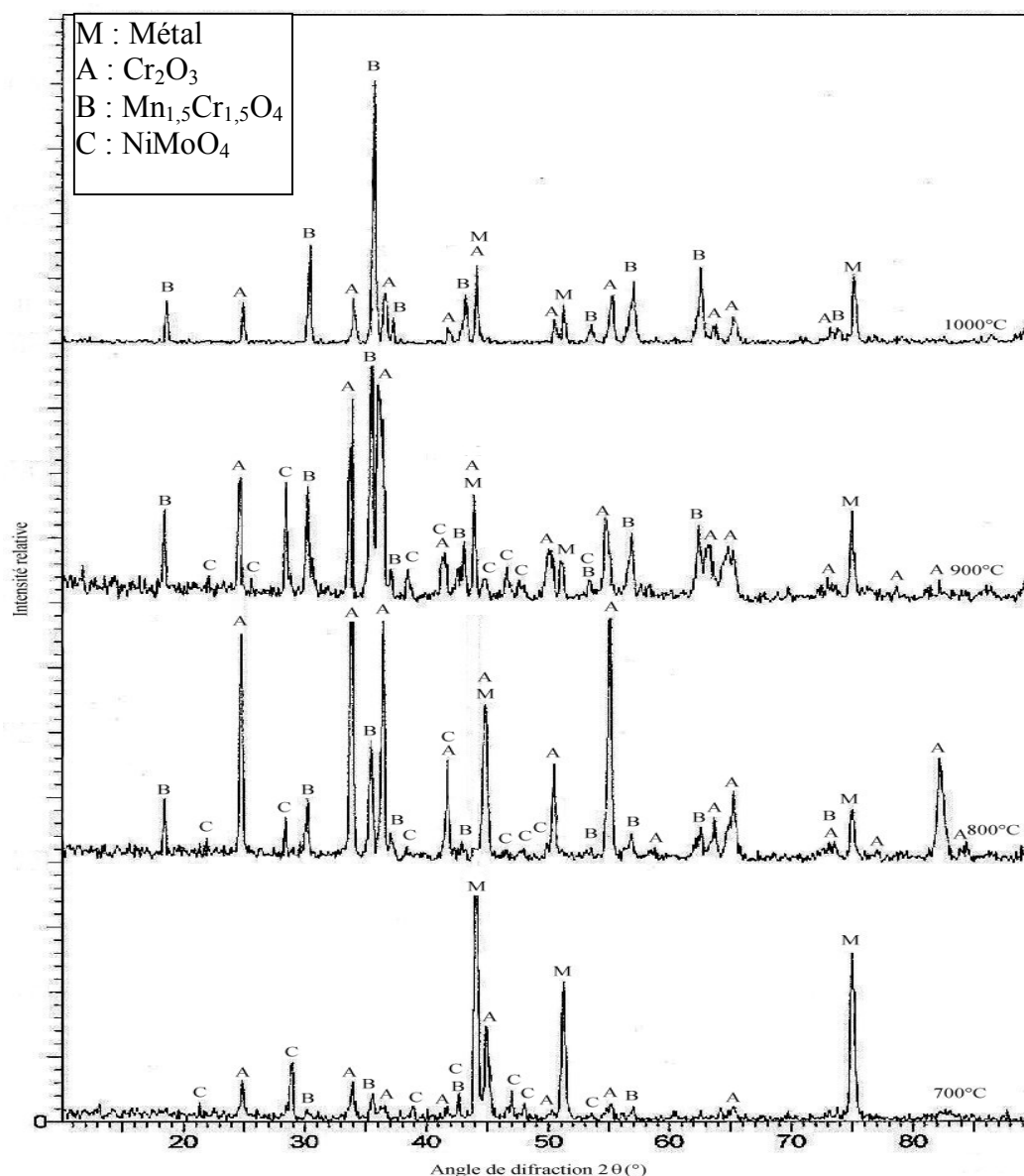


Figure D2-5 : Comparaison des analyses par DRX sur l'AISI 316L, après 125 heures d'oxydation isotherme **entre 700 et 1000°C.**

L'analyse effectuée à 700°C révèle la présence de Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ ainsi que NiMoO_4 (JCPDS 33-0948).

NiMoO_4 est détectable après 30 heures d'oxydation isotherme puisqu'il n'apparaissait pas lors des analyses en DRX *in situ*. Cet oxyde est très visible à 700°C parce que la couche d'oxyde est fine, par contre on ne l'identifie pas à 1000°C parce que la couche d'oxyde est trop épaisse et qu'il se forme à l'interface interne et aux joints de grains et l'intérieur du métal (voir chapitre E2).

D2.3. Analyses par DRX sur l'AISI 316L, après 1000 heures d'oxydation CYCLIQUE

Les analyses présentées figure D-6 ont été effectuées afin de détecter les modifications dans la structure des couches d'oxyde après 50 cycles thermiques de 20 h + 4 h. Les analyses ont été effectuées sur la surface des échantillons oxydés en four tubulaire.

La courbe de variation de masse C2-5 montrait qu'il n'y avait pratiquement pas de pertes de masse au cours des tests de cyclage quelle que soit la température. Les analyses DRX de l'AISI 316L après 1000 heures d'oxydation cyclique entre 700 et 1000°C indiquent que les couches d'oxyde sont toujours constituées de Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Les couches d'oxyde sont plus épaisses, ce qui signifie que l'on ne voit pratiquement plus le métal et l'oxyde NiMoO_4 qui est présent près de l'interface interne. Il est assez remarquable de noter que sur cet acier il n'apparaît pas d'oxydes contenant du fer après 1000 heures d'oxydation cyclique.

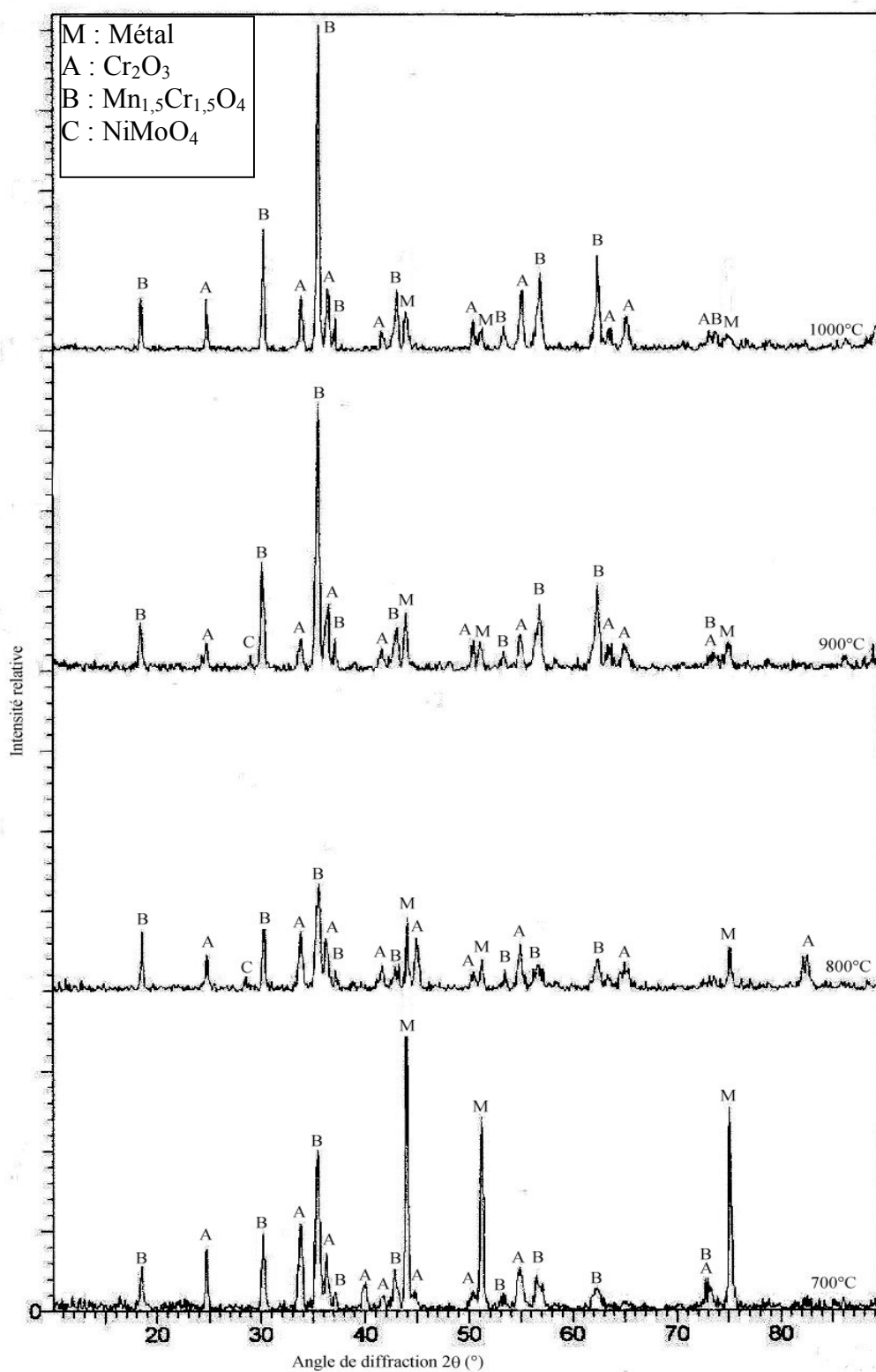


Figure D2-6 : Analyse par DRX de l'acier AISI 316L après 1000 heures d'oxydation cyclique entre 700 et 1000°C.

Chapitre E2

Morphologie et Analyse Élémentaire AISI 316L

Chapitre E2

RESULTATS EXPERIMENTAUX

AISI 316 L

MEB- EDS

E2.1. Nature et morphologie des couches - Oxydation isotherme AISI 316L et AISI 304 (à 700°C)

E2.1.1. Morphologie de la surface des couches d'oxyde

a) Oxydation à 700°C – AISI 316L

La figure E2-1 montre une micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 125 heures.

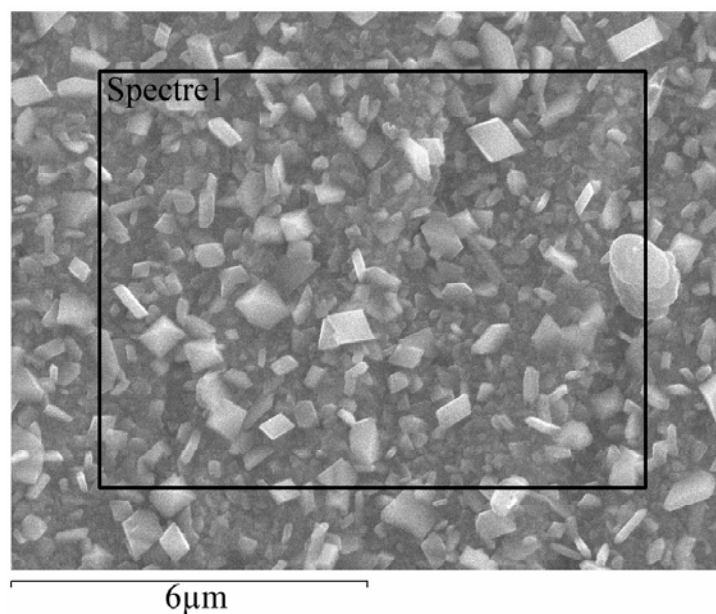


Figure E2-1 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 125 heures.

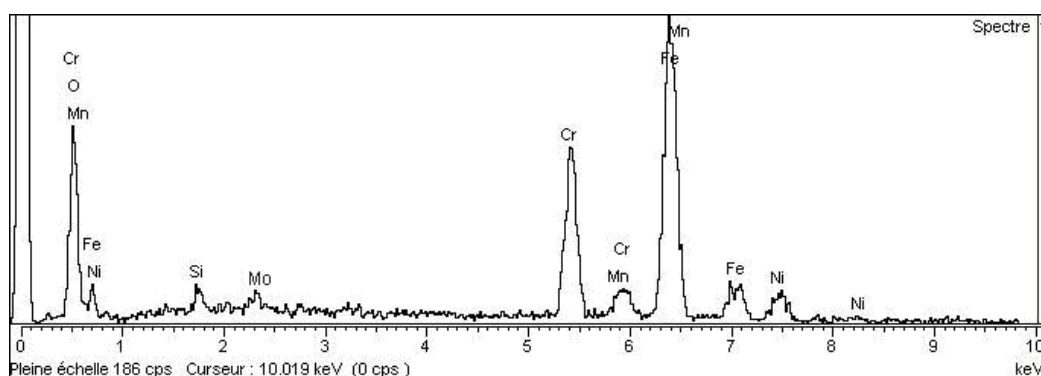


Figure E2-2 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 125 heures.

A 700°C, la couche d'oxyde est formée de petits grains cubiques. La couche est très fine et adhérente. Comme le montre le résultat EDS figure E2-2 l'acier est analysé au travers de la couche. Cette analyse permet même de détecter le silicium et le molybdène situés en dessous de la couche d'oxyde.

b) Oxydation à 700°C- AISI 304

La figure E2-3 présente une micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 304 oxydé à 700°C pendant 90 heures.

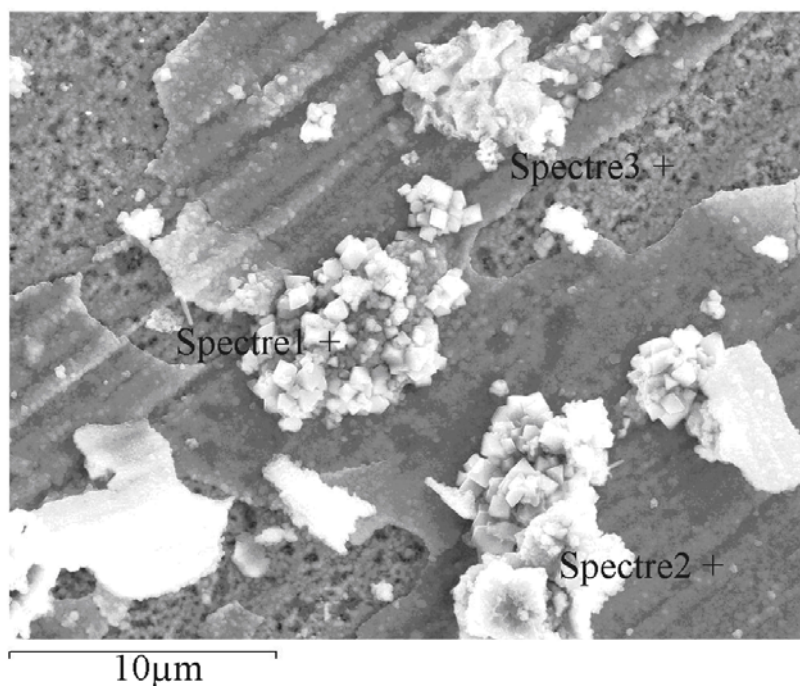


Figure E2-3 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 304 oxydé à 700°C pendant 90 heures.

Sur l'acier AISI 304 oxydé à 700°C, une partie de la couche s'est décollée lors du refroidissement. La surface est en partie recouverte d'une couche fine qui permet d'analyser les zones sombres riches en silicium. Il apparaît aussi des nodules d'oxyde riches en chrome et en manganèse (spectre 1).

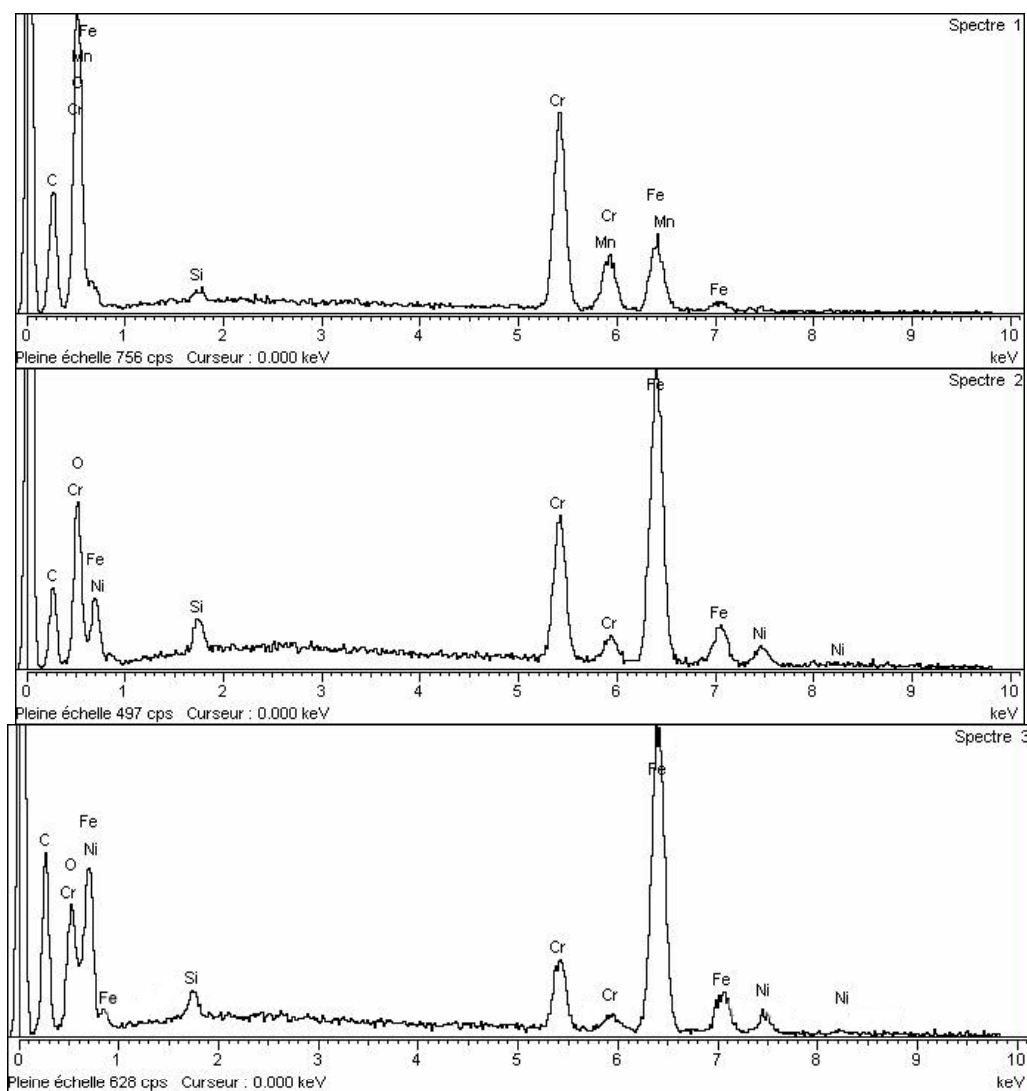


Figure E2-4 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 304 oxydé à 700°C pendant 90 heures.

c) Oxydation à 800°C- AISI 316L

La figure E2-5 représente une micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 125 heures.

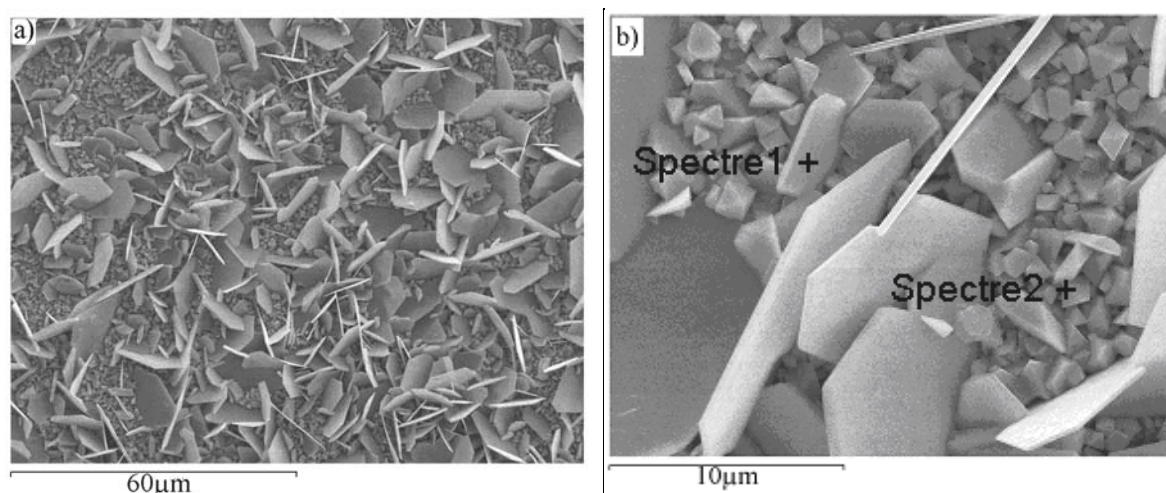


Figure E2-5 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 125 heures.

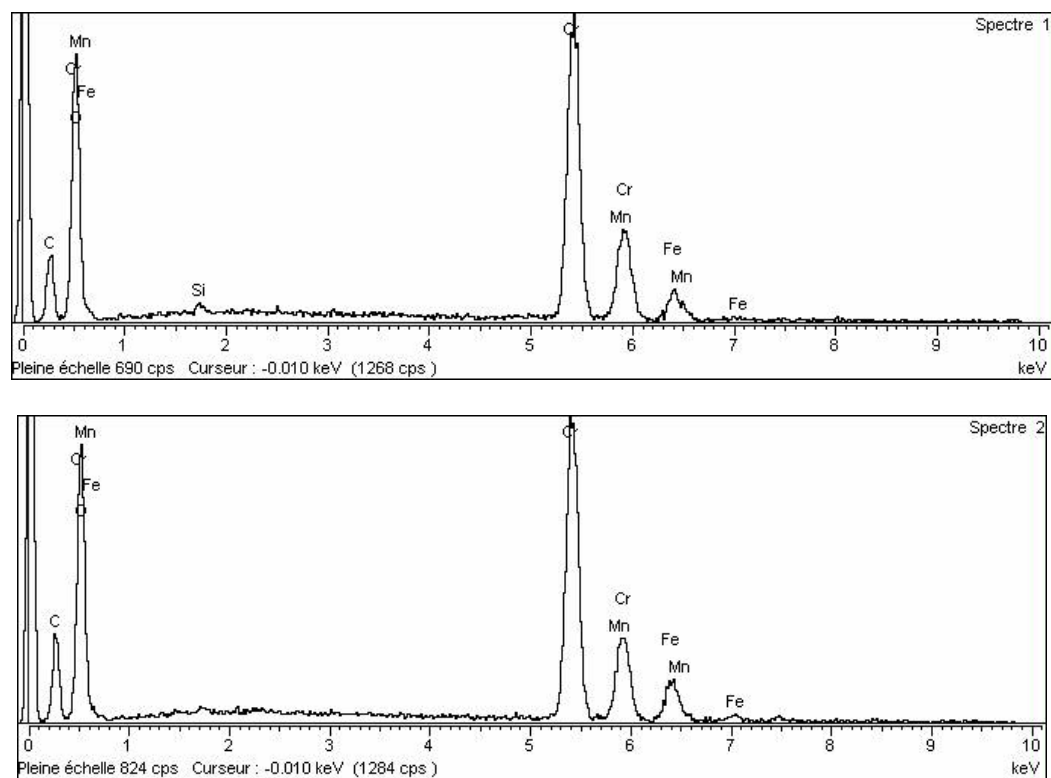


Figure E2-6 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 125 heures.

A 800°C la surface de la couche d'oxyde est uniforme et plane. Elle est recouverte de plaquettes d'oxyde. On n'observe pas de décollement de la couche sur la surface.

L'analyse EDS montre la présence du chrome et du manganèse.

d) Oxydation à 900°C - AISI 316L

La figure E2-7 montre une micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 125 heures.

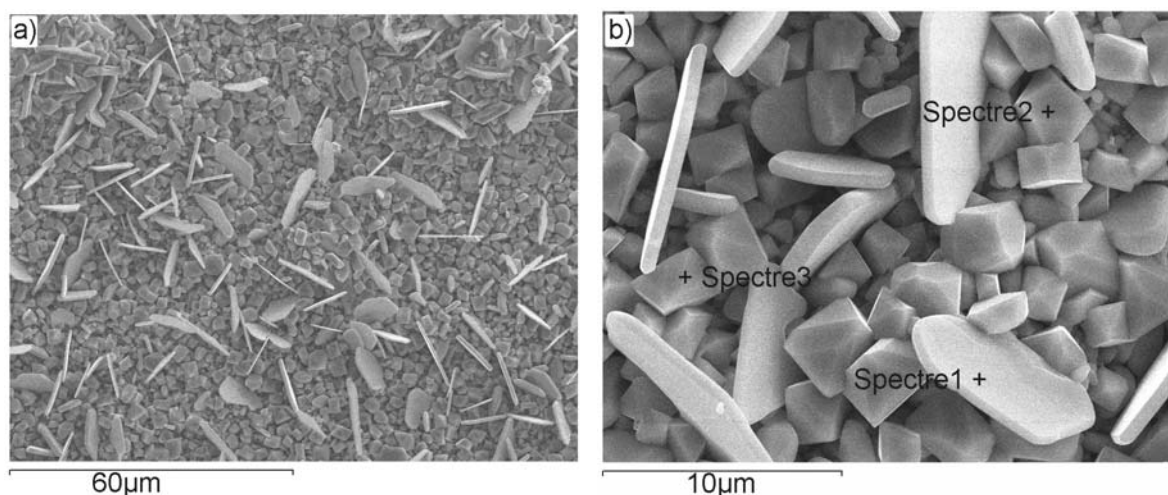
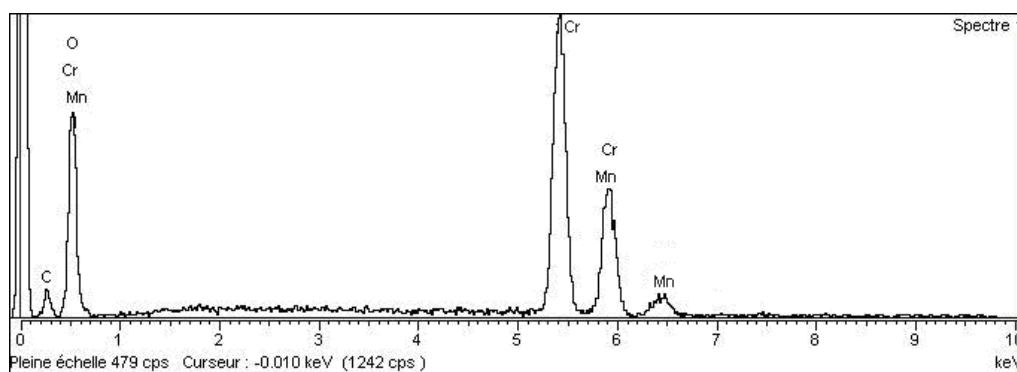


Figure E2-7 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 125 heures.

A 900°C la couche d'oxyde est toujours composée de grains octaédriques et de plaquette d'une dizaine de microns, elle est principalement composée de chrome et de manganèse Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.



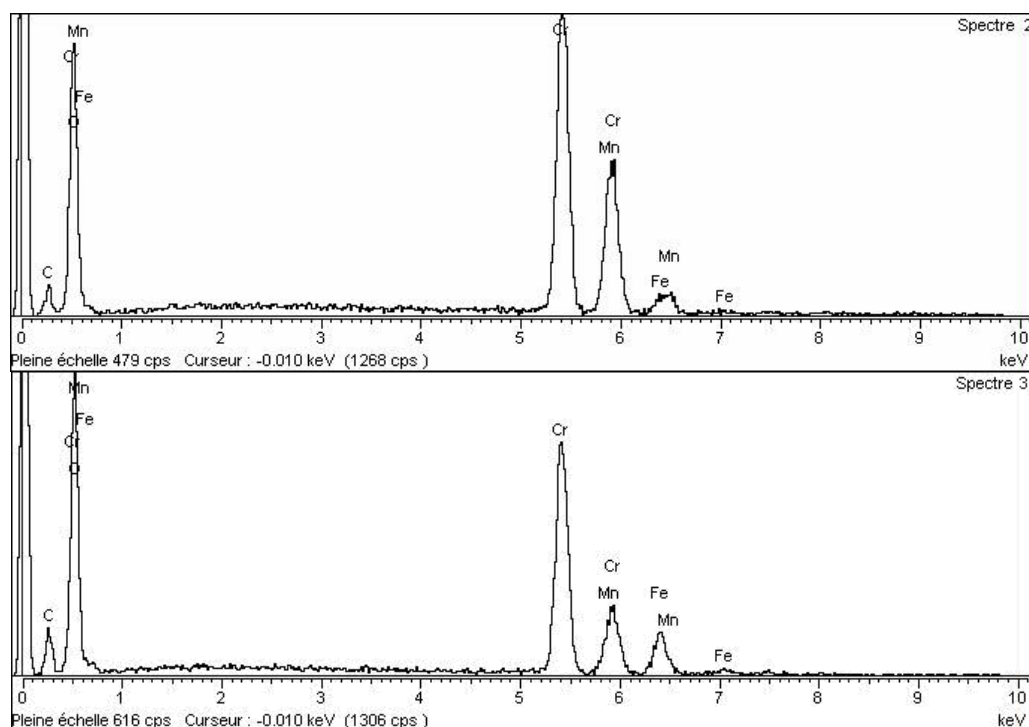


Figure E2-8 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 125 heures.

e) Oxydation à 1000°C- AISI 316L

La figure E2-9 présente une micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures.

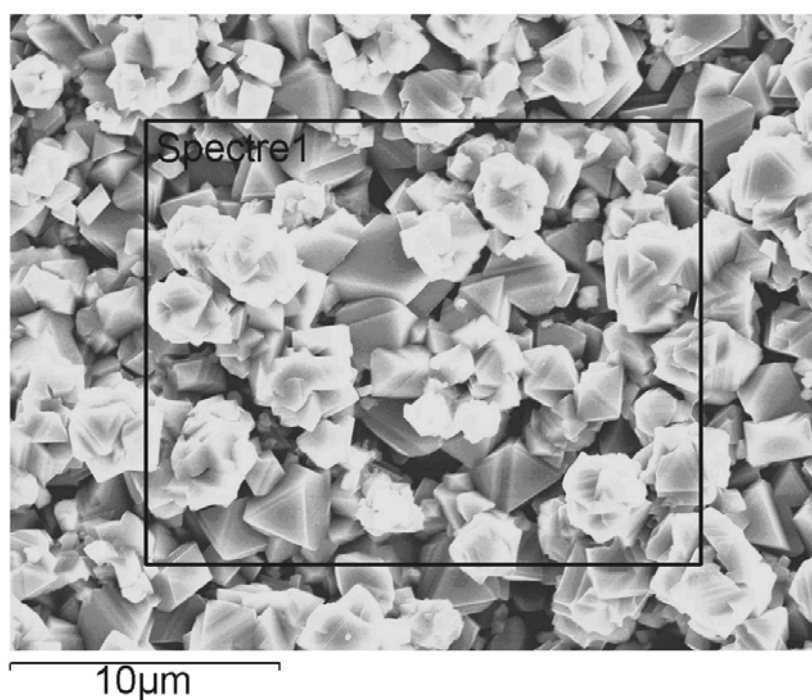


Figure E2-9 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures.

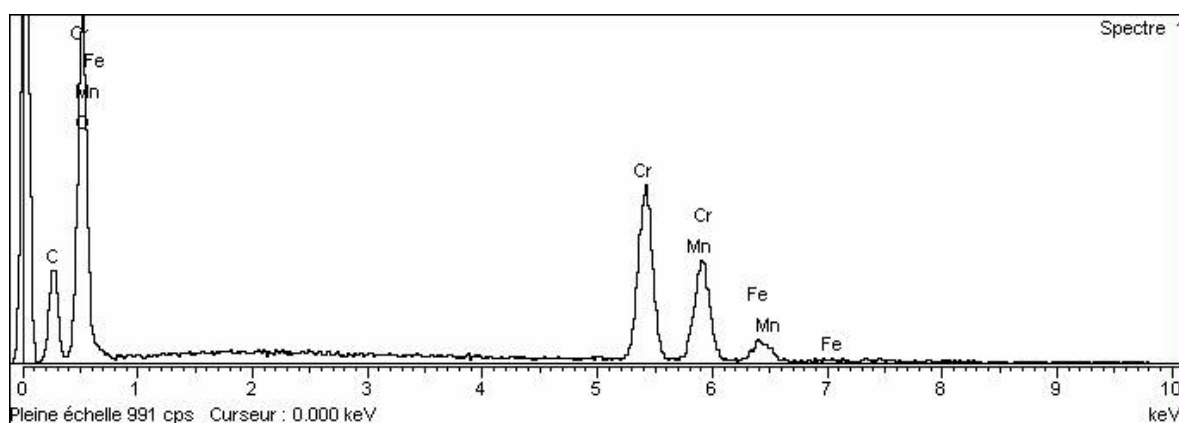


Figure E2-10 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures (Analyse moyenne de la surface).

A 1000°C, la surface est plane et composée de gros grains octaédriques (Figure E2-9). La couche renferme des oxydes contenant du chrome et du manganèse ($\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$) en surface.

E2.1.2. Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde (700-1000°C)

La figure E2-11 présente une micrographie de la coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 90 heures.

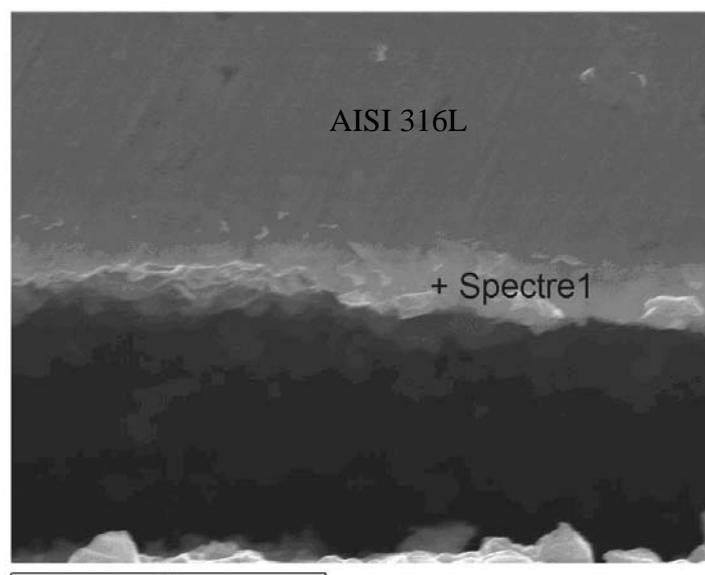


Figure E2-11 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 90 heures.

A 700°C la couche d'oxyde fait environ 1 μm d'épaisseur. L'analyse EDS montre la présence de fer, de chrome et de manganèse. Le silicium et le molybdène sont aussi détectés. L'épaisseur de la couche d'oxyde étant très faible, il n'est pas possible d'en déduire la nature des oxydes présents dans la mesure ou l'analyse EDS concerne aussi le métal sous-jacent.

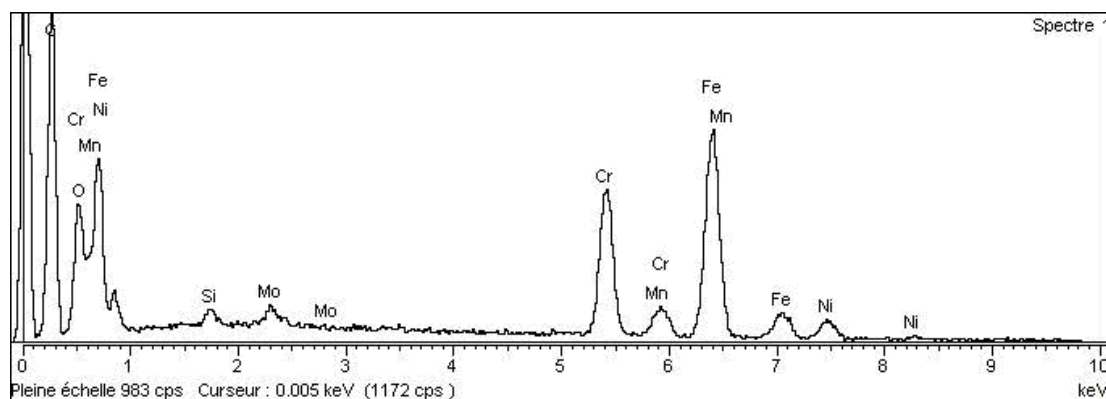


Figure E2-12 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L oxydé à 700°C pendant 90 heures.

La figure E2-13 présente une micrographie de la coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 90 heures.

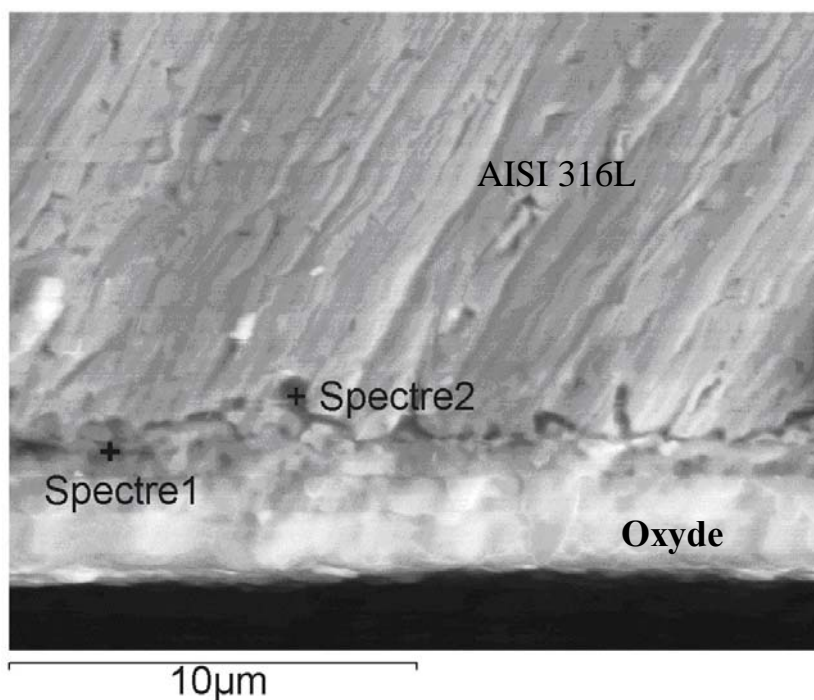


Figure E2-13 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 90 heures.

A 800°C la couche d'oxyde fait environ 2 μm d'épaisseur. La couche est adhérente et l'interface interne est plutôt plane. L'analyse EDS du spectre 2 montre la présence de fer, de chrome et de manganèse. L'analyse est faite à proximité immédiate de l'acier. Plus on s'éloigne de l'interface interne (spectre 2) plus le chrome est présent dans la couche d'oxyde. Le **silicium et le molybdène** sont détectés dans les zones foncées à l'interface oxyde/métal (fig E2-13 spectre 2).

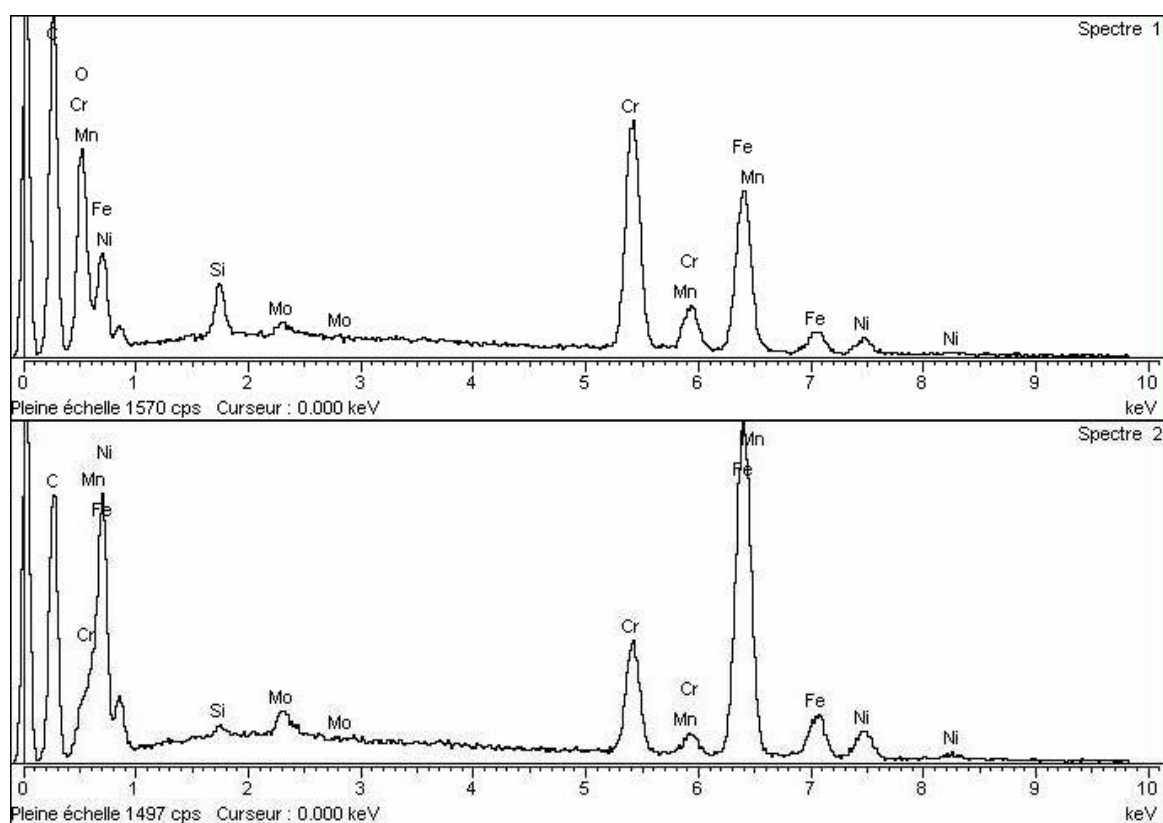


Figure E2-14 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L oxydé à 800°C pendant 90 heures.

La figure E2-15 présente une micrographie de la coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 90 heures.

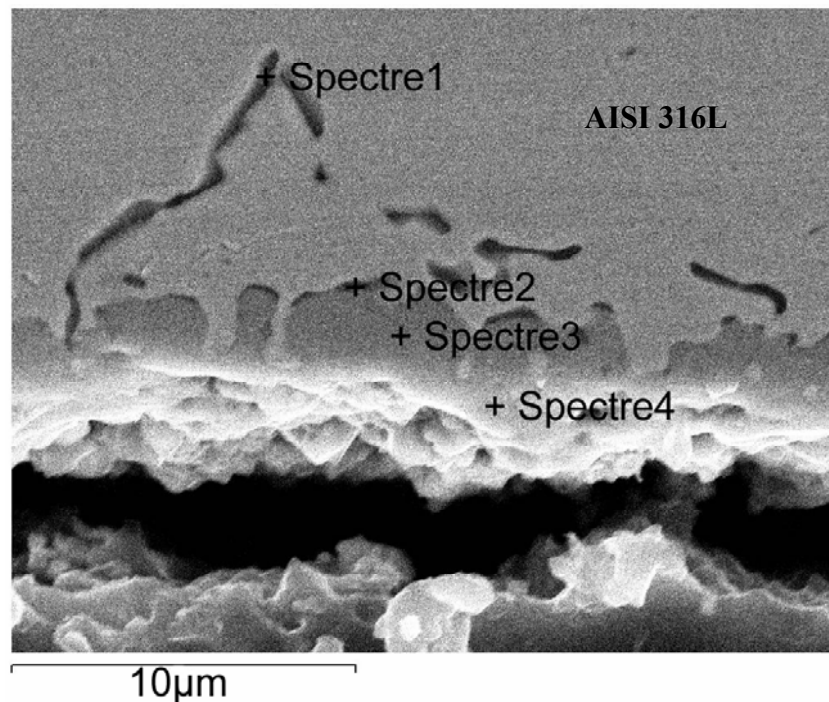
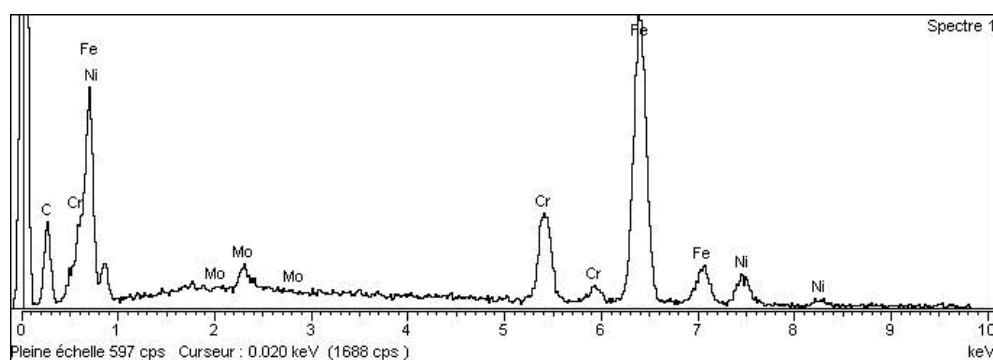


Figure E2-15 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 90 heures.

A 900°C la couche d'oxyde fait environ 4 μm d'épaisseur. La coupe transversale montre que la couche d'oxyde est bien adhérente au métal. Sa structure présente des points d'encrage qui semblent se former vers l'intérieur de l'acier.

Le silicium et le molybdène sont très présents le long des joints de grains du métal et à l'interface métal-oxyde (figure E2-16 spectres 1 et 2).



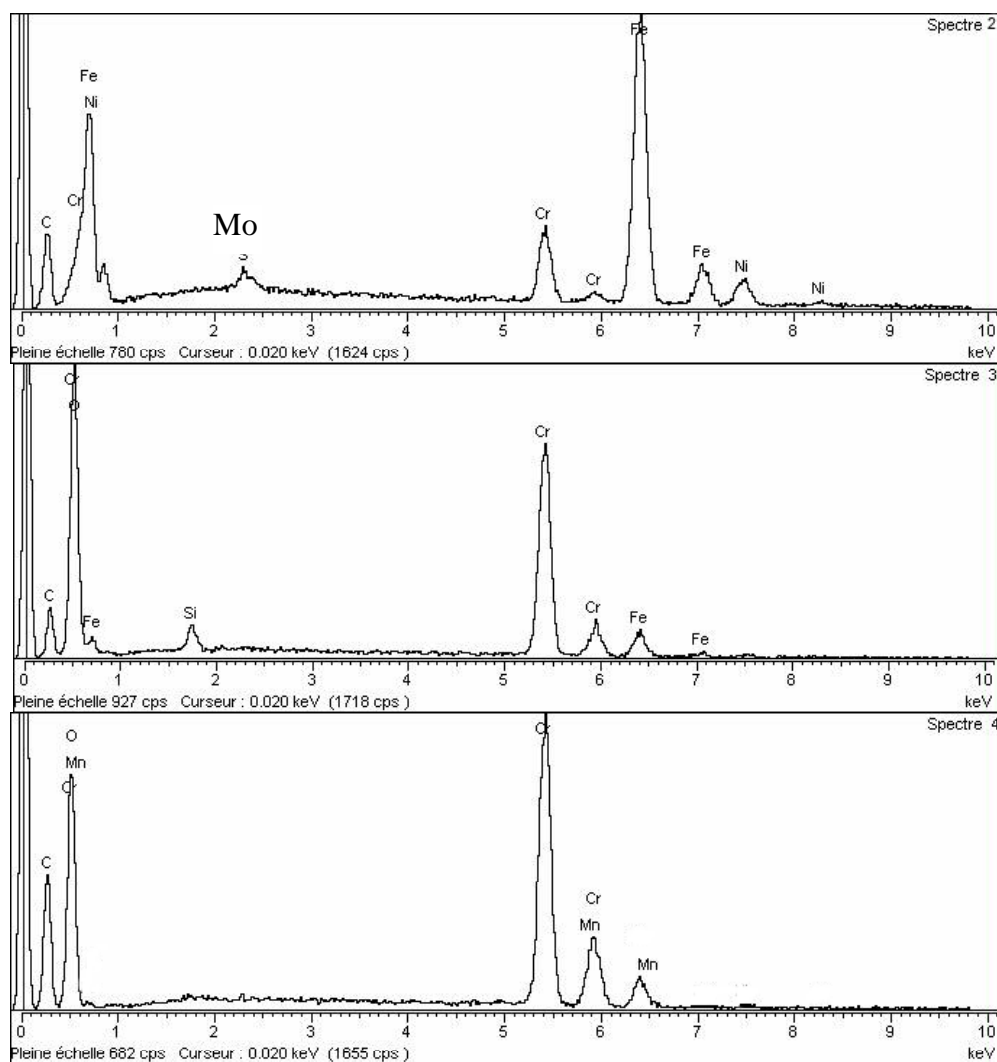


Figure E2-16 : Spectre EDS effectué sur la figure E2-16 AISI 316L oxydé à 900°C pendant 90 heures.

Il apparaît aussi que la couche d'oxyde est constituée d'une partie interne et d'une partie externe. Le spectre 4 montre la présence du manganèse dans la partie externe de la couche. Le spectre 3 montre la présence du silicium dans la couche interne composée principalement de chrome.

La figure E2-17 présente une micrographie de la coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures.

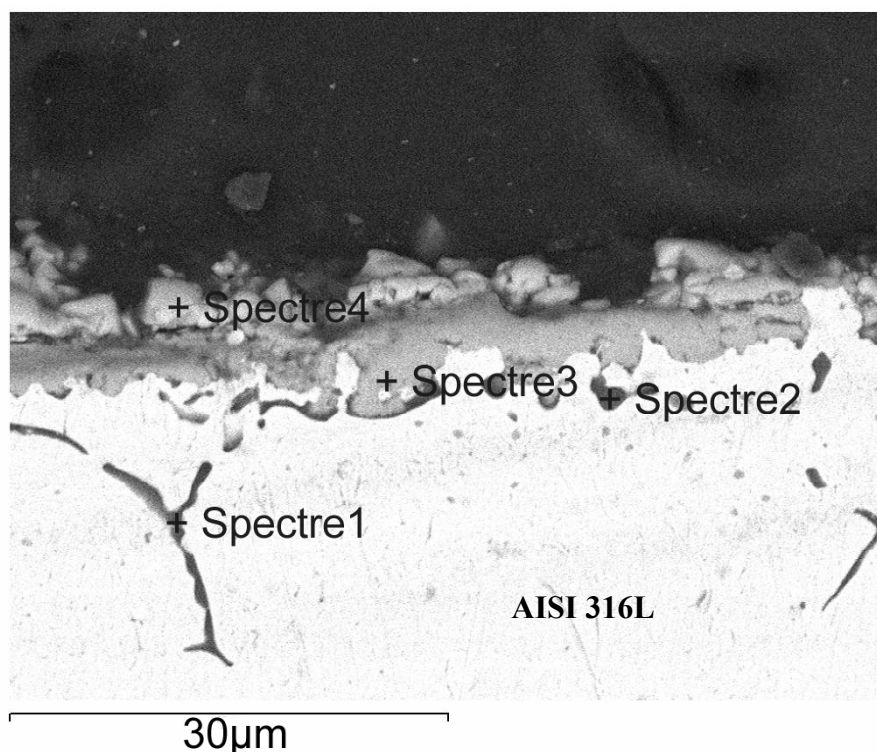


Figure E2-17 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures.

A 1000°C la coupe transversale révèle que la couche d'oxyde est bien adhérente au métal. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 10 μm . Sa structure présente des points d'ancrage similaires à ceux observés à 900°C (métal oxydé par endroits vers l'intérieur). Le silicium et le molybdène sont très présents le long des joints de grains du métal et à l'interface métal-oxyde (spectres 1 et 2). Le molybdène et le silicium sont présents principalement dans les zones très sombres de la coupe E2-17 en tête des plots d'ancrage. La couche d'oxyde est constituée d'une partie interne et d'une partie externe. Le spectre 4 montre la présence du manganèse dans la partie externe de la couche. Le spectre 3 montre la présence du silicium en marge de la couche interne composée principalement de chromine.

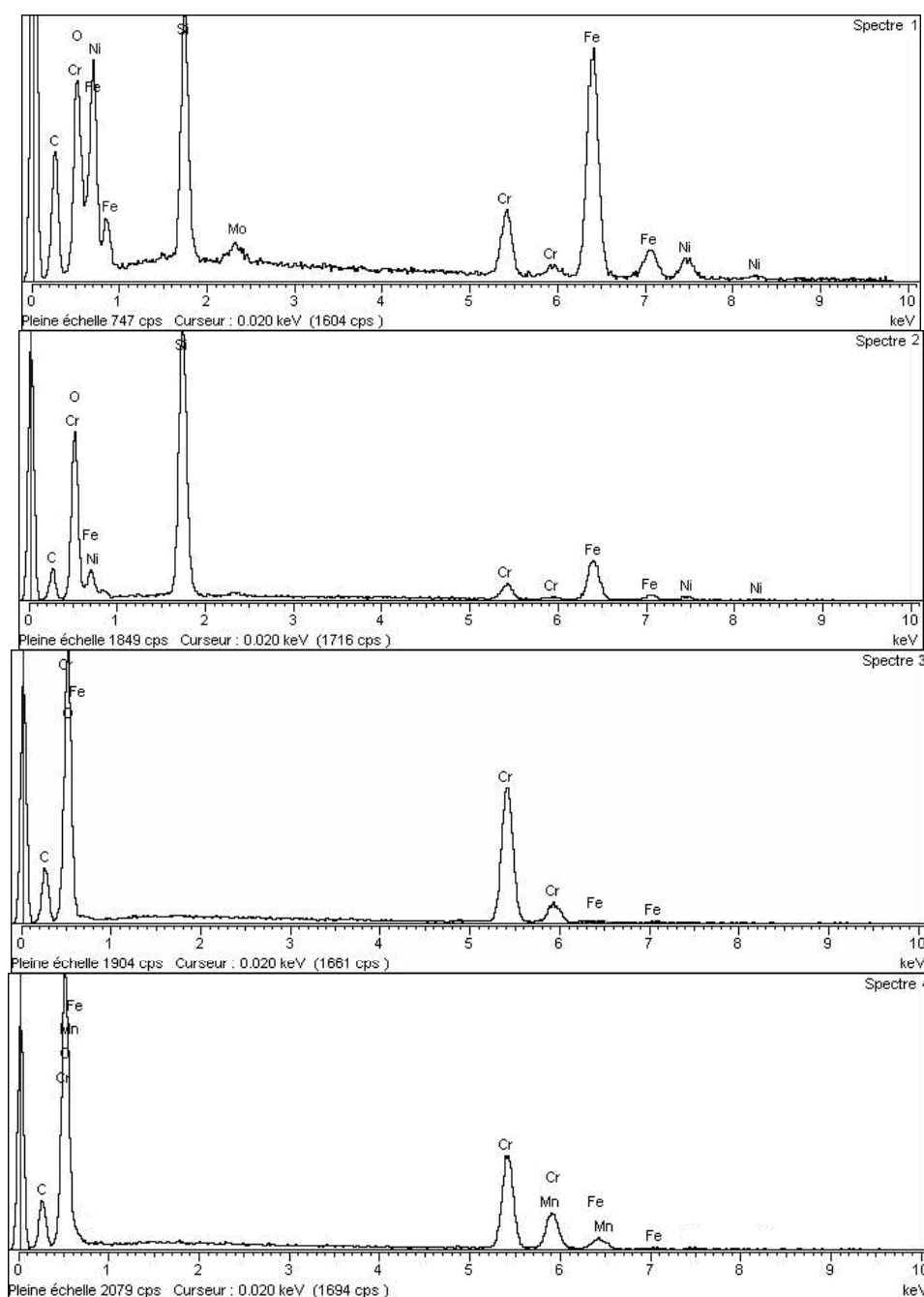


Figure E2-18 : Spectre EDS effectué sur la figure E2-18 AISI 316L oxydé à 1000°C pendant 90 heures.

E2.2 CYCLAGE THERMIQUE : Morphologie et composition des couches d'oxyde après l'oxydation cyclique de l'aciers AISI 316L

E2.2.1 Morphologie de la surface des couches d'oxyde

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 316L en **condition d'oxydation cyclique**, après 60 cycles à 700°C est présentée figure E2-21.

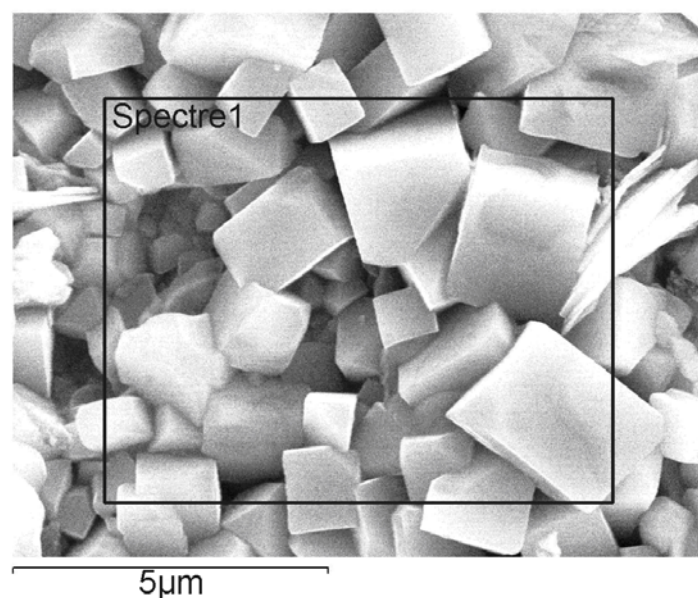


Figure E2.21: Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation **cyclique** à 700°C (60 cycles).

A 700°C, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de **grains cubiques** de 2 à 3 µm de diamètre. La couche ne présente pas de décollement. L'analyse de la surface (fig. E2-22) montre la présence du chrome et du manganèse ce qui témoigne de la formation de **Cr₂O₃** et **Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄**. L'absence des pics de fer et de nickel indique que la couche d'oxyde restante est suffisamment épaisse pour que le métal sous-jacent ne soit pas analysé (fig. E2-22).

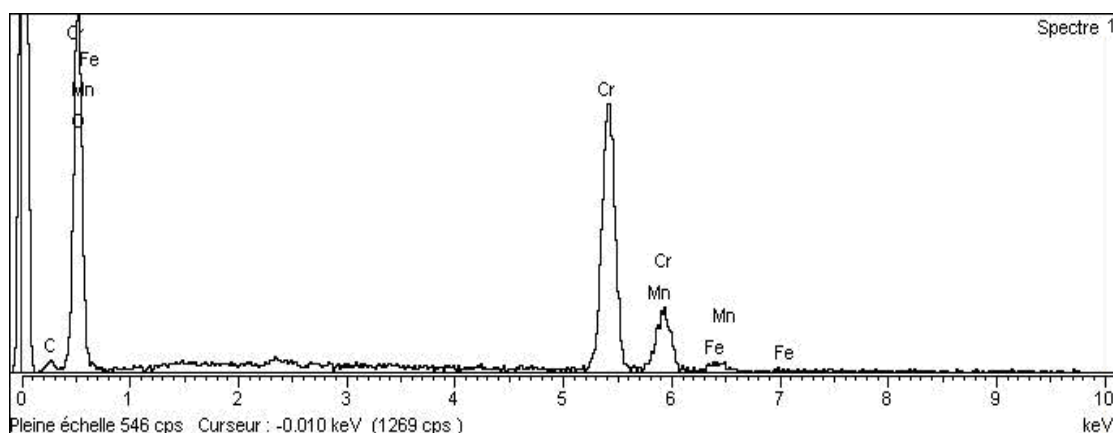


Figure E2.22 : Analyse EDS effectuée sur l'acier AISI 316L oxydé après 1200h d'oxydation cyclique à 700°C (60 cycles).

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 316L en **condition d'oxydation cyclique**, après 60 cycles à 800°C est présentée figure E2-23.

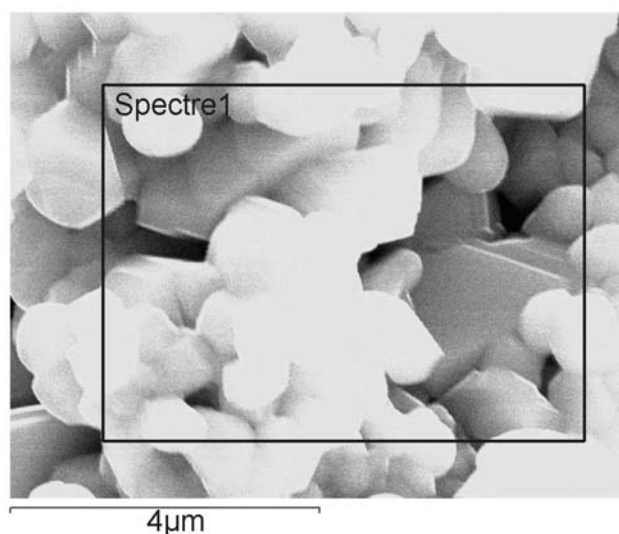


Figure E2-23: Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 800°C (60 cycles).

A 800°C, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de petits **grains arrondis** de 1 à 2 μm de diamètre. La couche ne présente **pas de décollements**. L'analyse de la surface (fig. E2-24) montre la présence du chrome et du manganèse qui se traduit par la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. La proportion de **manganèse est beaucoup plus importante** à 800°C qu'à 700°C. Ceci laisse penser qu'une température plus élevée favorise la diffusion du manganèse et que le **chromite de manganèse est beaucoup plus présent** à la surface de la couche d'oxyde.

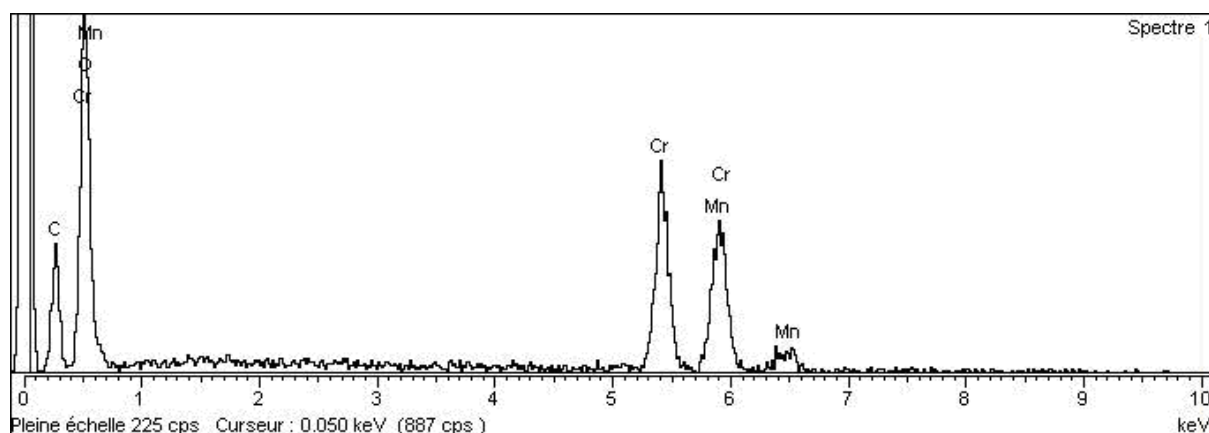


Figure E2-24 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L oxydé après 1200h d'oxydation cyclique à 800°C (60 cycles).

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 316L en **condition d'oxydation cyclique**, après 60 cycles à 900°C est présentée figure E2-25.

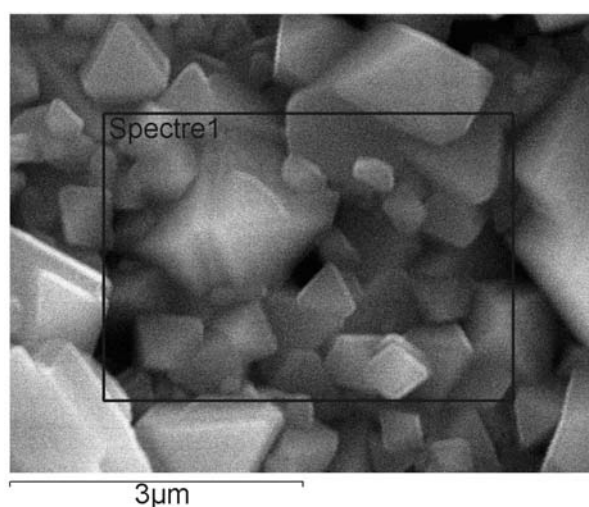


Figure E2-25: Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 900°C, sous air, (60 cycles).

A 900°C, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de petits **grains octaédriques** de 1 à 2 μm de diamètre. L'analyse EDS de la surface (fig. E2-26) montre la présence du chrome et du manganèse, ce qui correspond à la formation des oxydes Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. La **proportion de manganèse est beaucoup plus grande** à 900°C qu'à 700°C. Ceci indique que le **chromite de manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est très présent** à la surface à côté ou au dessus de la chromine.

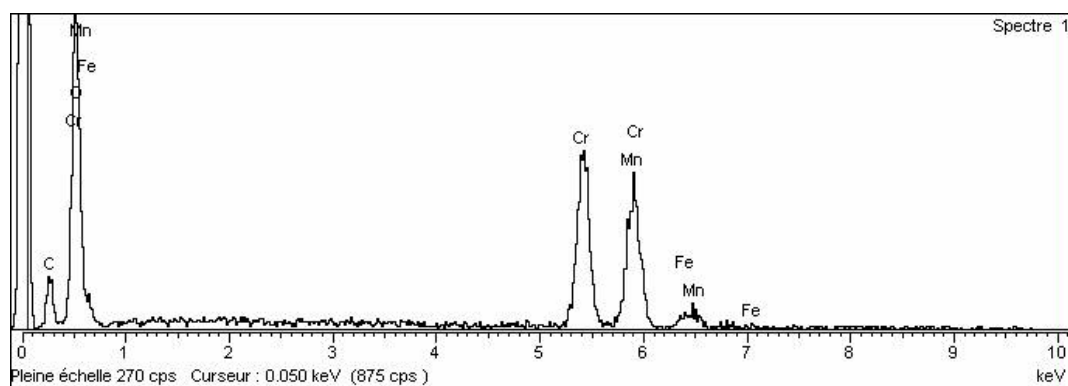


Figure E2-26 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L oxydé après 1200h d'oxydation cyclique à 900°C (60 cycles).

► La micrographie obtenue sur la surface de l'acier AISI 316L en **condition d'oxydation cyclique**, après 40 cycles à 1000°C est présentée figure E2-27.

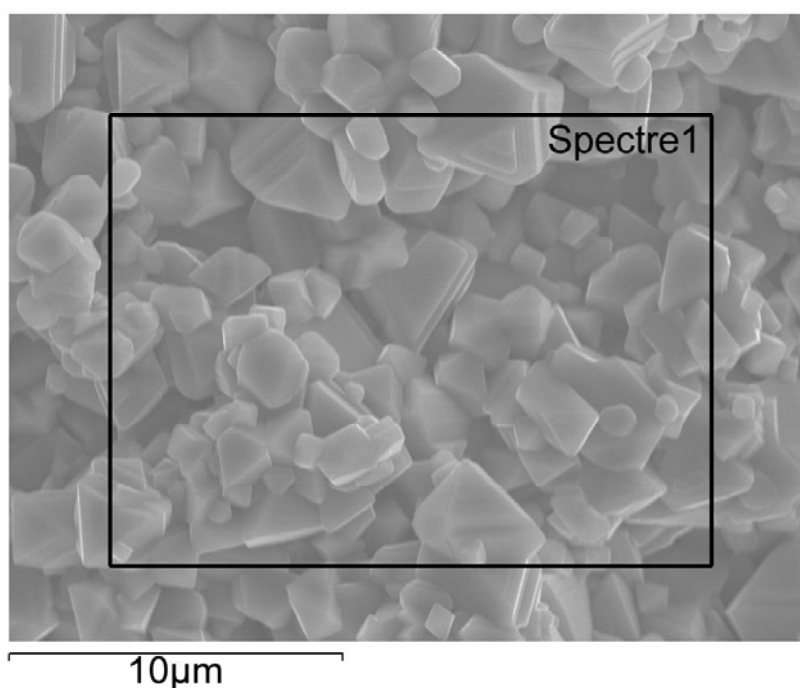


Figure E2-27: Micrographie de la surface d'un échantillon d'acier AISI 316L après 800h d'oxydation cyclique à 1000°C sous air, (40 cycles).

A 1000°C, la surface de la couche d'oxyde est recouverte de **grains octaédriques** de 2 à 5 µm de diamètre. L'analyse EDS de la surface (fig.E2-28) montre la présence du chrome et du manganèse (Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$). L'analyse EDS à 1000°C est identique à celle obtenue à

900°C. Ceci laisse penser que le **chromite de manganèse** $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ est encore **très présent** à la surface de l'échantillon.

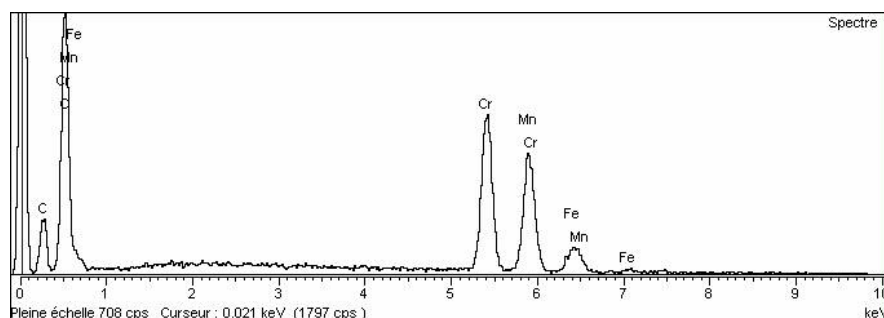


Figure E2-28 : Spectre EDS effectué sur l'acier AISI 316L après 800h d'oxydation cyclique à 1000°C sous air (40 cycles).

E2.2.2. Morphologie des coupes transversales des couches d'oxyde "après cyclage" (entre 700 et 1000°C).

► Morphologie de la coupe transversale de la couche d'oxyde obtenue sur l'acier AISI 316L, à 700°C, après 1200h d'oxydation sous air (fig. E2-29).

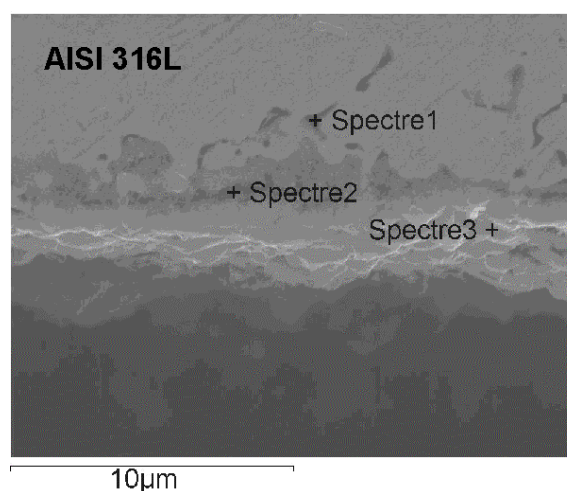


Figure E2-29 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 700°C (60 cycles).

A 700°C, la coupe transversale montre que la couche d'oxyde fait 2 à 3 μm d'épaisseur. La couche ne présente pas de décollement ni de cavités à l'interface métal/oxyde. L'analyse de la couche d'oxyde (fig.E2-29 spectre 3) montre la présence du chrome et d'un peu de manganèse indiquant de la présence de Cr_2O_3 et de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. Le **molybdène** et le **silicium** se trouvent aux **joints de grains du métal** (fig.E2-29 spectre 1) et à l'interface métal/oxyde

(fig.E2-29 spectre 2). Ces éléments apparaissent sous la forme de taches noires sur l'image en électrons secondaires (fig.E2-29). Les pics de fer, de chrome et de nickel sur les spectres (fig.E2-30 spectre 1 et 2) sont dus à l'analyse du métal qui entoure les domaines riches en Mo et Si.

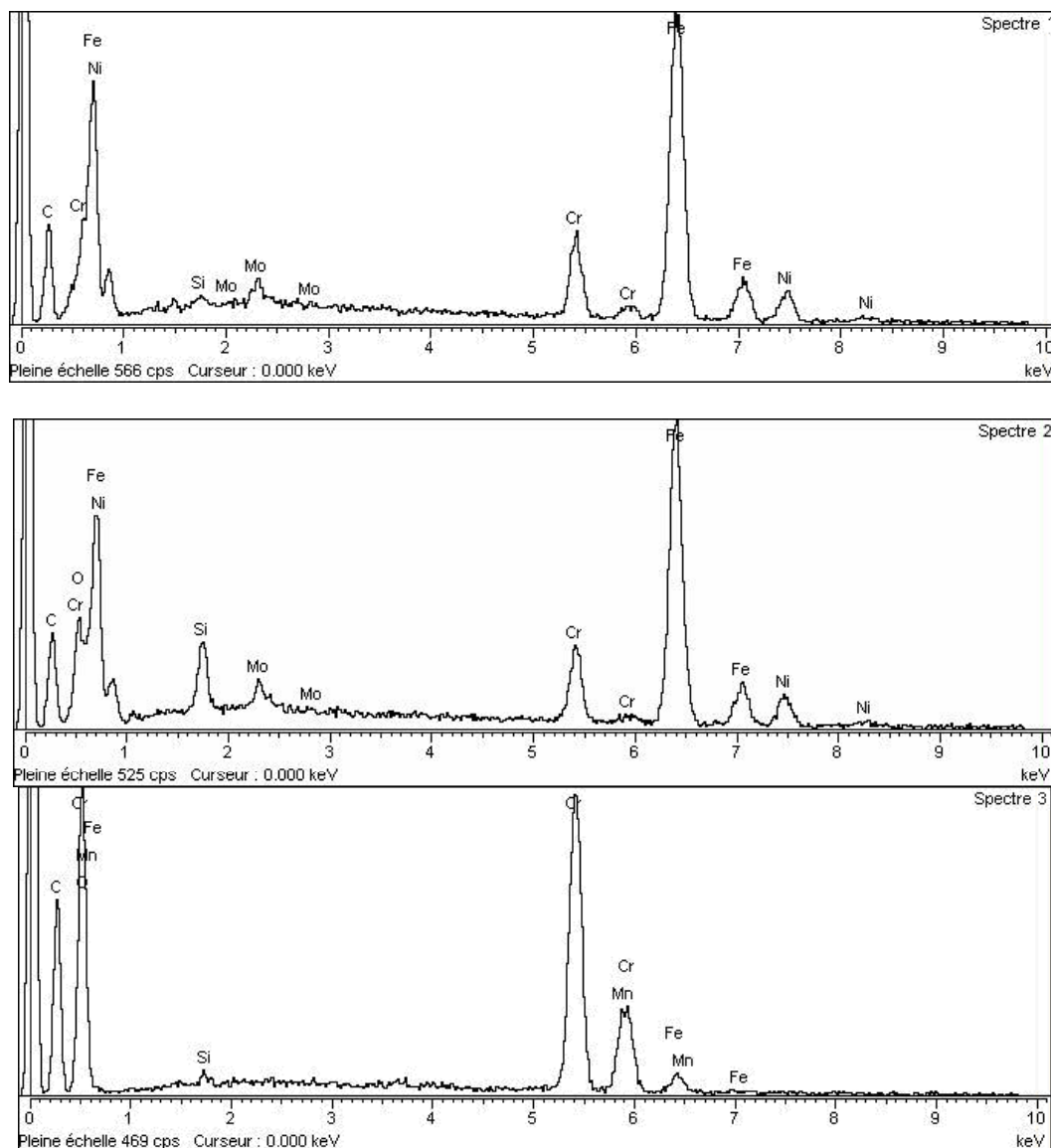


Figure E2-30 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 700°C (60 cycles).

- Morphologie de la coupe transversale de la couche d'oxyde obtenue sur l'acier AISI 316L à 800°C, après 1200h d'oxydation **cyclique**, sous air (fig. E2-31).

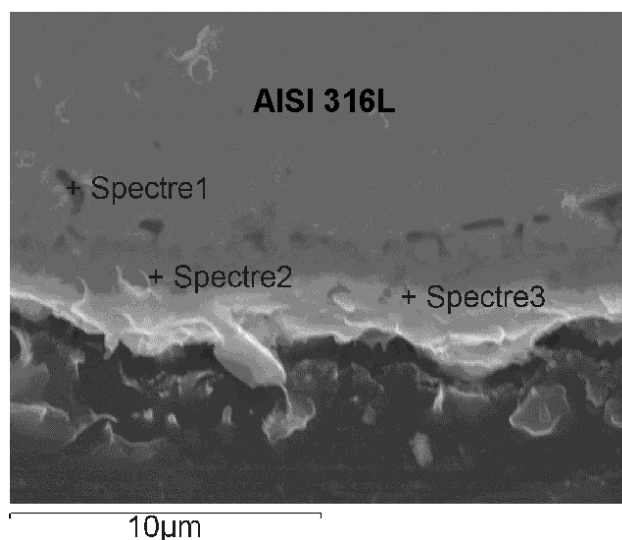
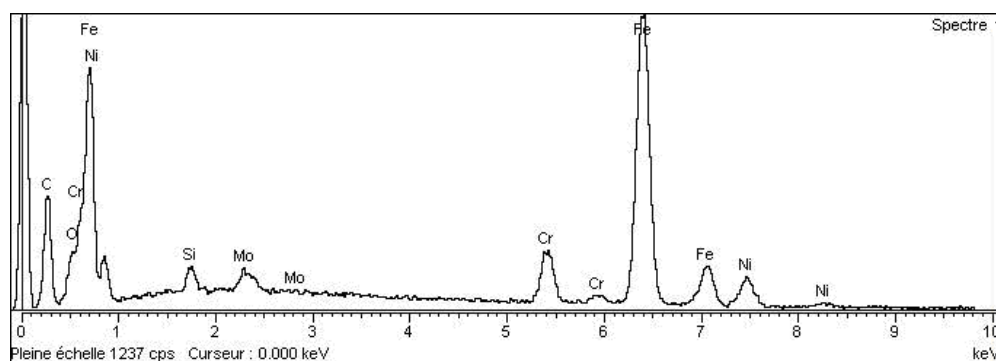


Figure E2-31 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 800°C (60 cycles).

A 800°C, la coupe transversale montre que la couche d'oxyde fait 4 à 5 μm d'épaisseur. La couche ne présente pas de vides à l'interface métal/oxyde ni de décollements. L'analyse de la partie la plus externe de la couche d'oxyde (fig.E2-32 spectre 3) montre la présence de chrome et de manganèse témoin de la formation de Cr_2O_3 et $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Une analyse de la partie la plus interne de la couche d'oxyde (fig.E2-32 spectre 2) montre que le manganèse est moins présent dans cette partie de la couche par rapport au chrome. La chromine Cr_2O_3 est localisée à l'interface interne alors que $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est situé plus en surface. De façon plus marquée qu'à 700°C, les analyses indiquent que $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est plus présent à l'interface oxyde/gaz. Le molybdène et le silicium se trouvent aux joints de grain du métal (fig. E2-31 spectre 1) et à l'interface métal/oxyde sous la forme de taches noires sur l'image en électrons secondaires (fig. E2-31).



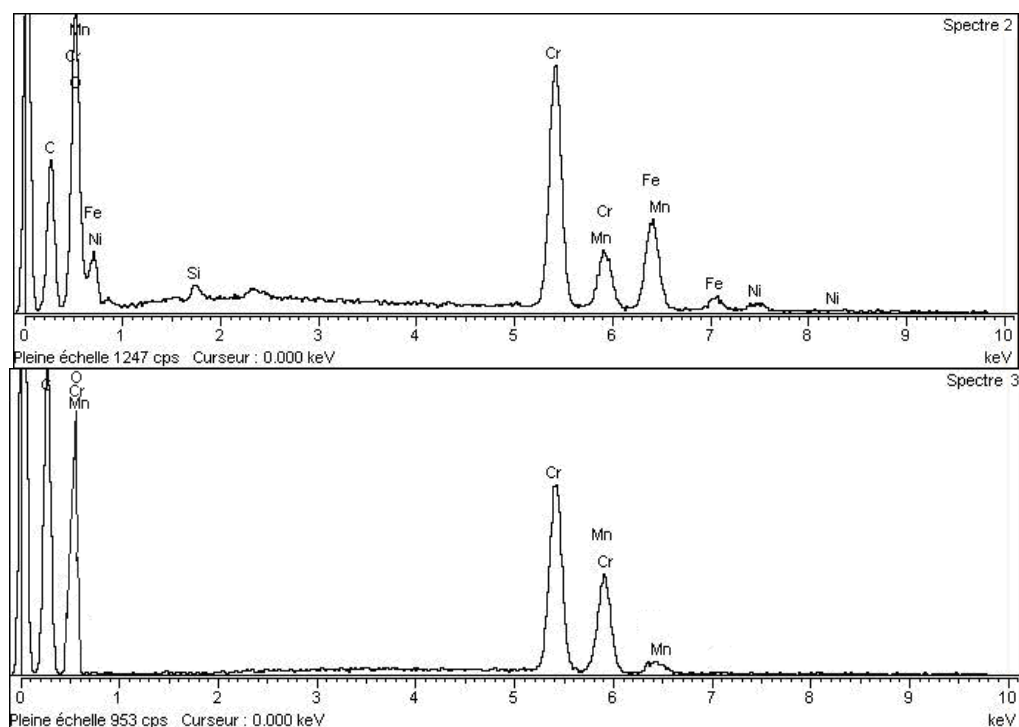


Figure E2-32 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 800°C (60 cycles).

► Morphologie de la coupe transversale de la couche d'oxyde obtenue sur l'acier AISI 316L à 900°C, après 1200h d'oxydation cyclique sous air (fig. E2-33).

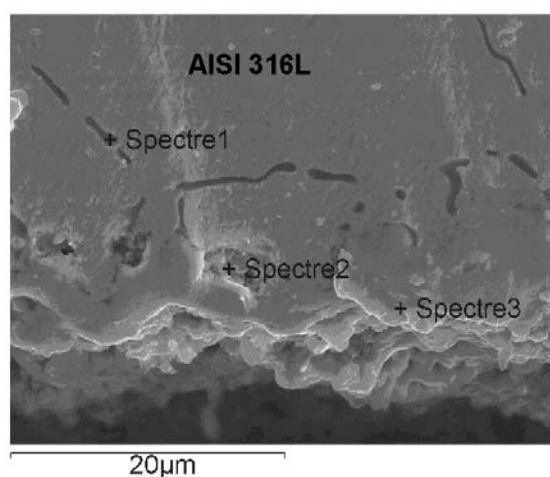


Figure E2-33 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 900°C, (60 cycles).

A 900°C, la coupe transversale de la couche d'oxyde montre qu'elle fait 5 à 8 µm d'épaisseur. La couche restant à la surface ne présente pas de cavité à l'interface métal/oxyde. Il faut

préciser que les parties de couche décollées lors du cyclage ne sont pas visibles sur la micrographie. L'analyse de la partie la plus externe de la couche d'oxyde restante (fig. E2-34 spectre 3) montre la présence de chrome et d'un peu de manganèse indiquant la croissance de Cr_2O_3 d'un peu de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Une analyse de la partie la plus interne de la couche d'oxyde (fig. E2-34 spectre 2) montre que le manganèse est moins présent dans cette partie de la couche par rapport au chrome. Ceci indique la présence de Cr_2O_3 près de l'interface interne alors que $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est situé à l'interface externe. A 900°C, les analyses montrent une présence plus faible du manganèse dans la partie externe de la couche par rapport au cyclage à 800°C. Ceci indique que ce sont des portions de couche contenant le chromite de manganèse qui se sont décollées au cours du cyclage. Le molybdène et le silicium se trouvent aux joints de grain du métal (fig. E2-34 spectre 1) sous la forme de taches noires sur l'image en électrons secondaires, mais ces éléments ne se trouvent pas à l'interface métal/oxyde (figure E2-33).

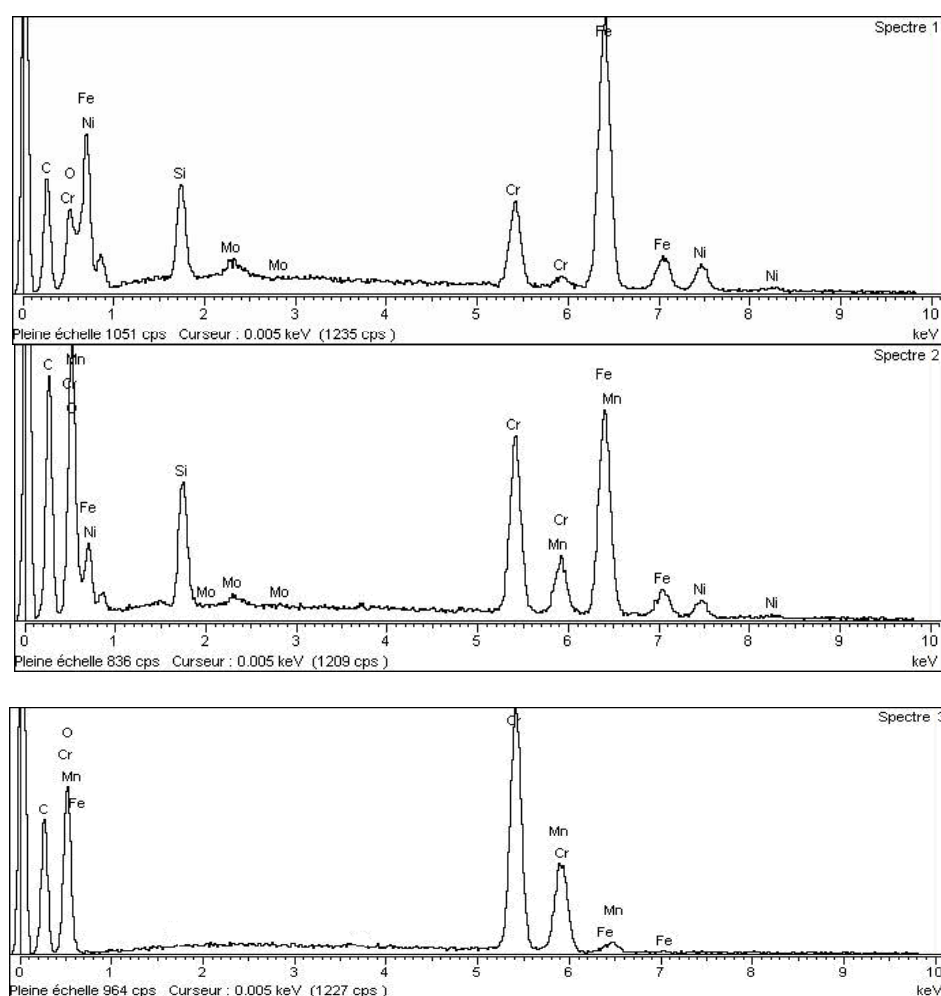


Figure E2-34 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L après 1200h d'oxydation cyclique à 900°C (60 cycles).

► Morphologie de la coupe transversale de la couche d'oxyde obtenue sur l'acier AISI 316L à 1000°C après 800h d'oxydation sous air (40 cycles) (Figure E2-35).

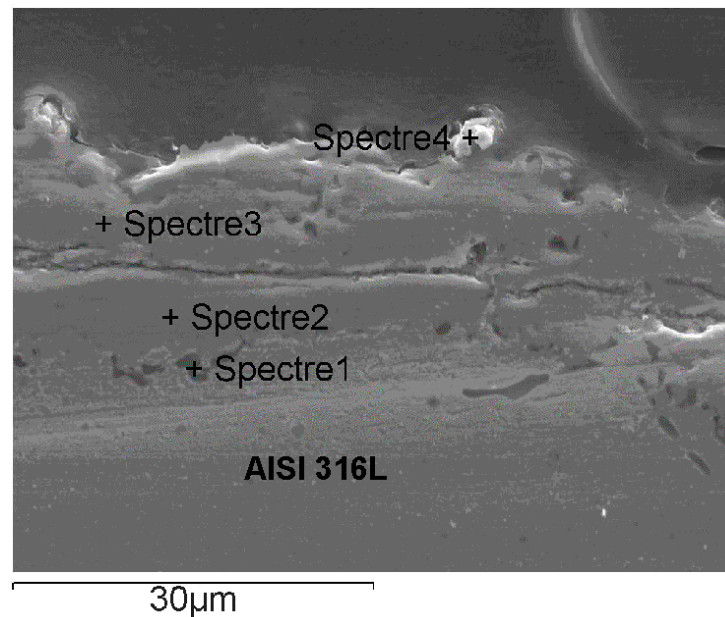


Figure E2-35 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L après 800h d'oxydation cyclique à 1000°C (40 cycles).

A 1000°C, la coupe transversale de la couche d'oxyde montre qu'elle est épaisse de 20 à 25 µm. La couche observée présente une zone de vide à l'interface entre **une sous couche externe et une sous couche interne**. Il est probable que des parties de couche décollées lors du cyclage ne sont pas visibles sur la micrographie. L'analyse de la partie la plus externe de la couche d'oxyde restante (fig. E2-36 spectre 4) montre la présence de chrome et de **manganèse** indiquant la présence de Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Une analyse effectuée au centre de la sous-couche externe (fig. E2-36 spectre 3) montre que le manganèse est moins présent dans cette partie de la couche par rapport au spectre 4. La proportion de chromine est donc plus importante. Ceci indique que l'oxyde $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est situé plus en surface. Une analyse effectuée sur la sous-couche la plus interne (fig. E2-36 spectre 2) montre que seul le chrome est présent dans cette sous-couche. Elle doit être constituée de chromine Cr_2O_3 . Le **molybdène et le silicium** se trouvent aux **joints de grains du métal et de façon non continue à l'interface métal/oxyde** (fig. E2-36 spectre 1). Ces éléments apparaissent sous la forme de taches noires sur l'image en électrons secondaires (fig. E2-35).

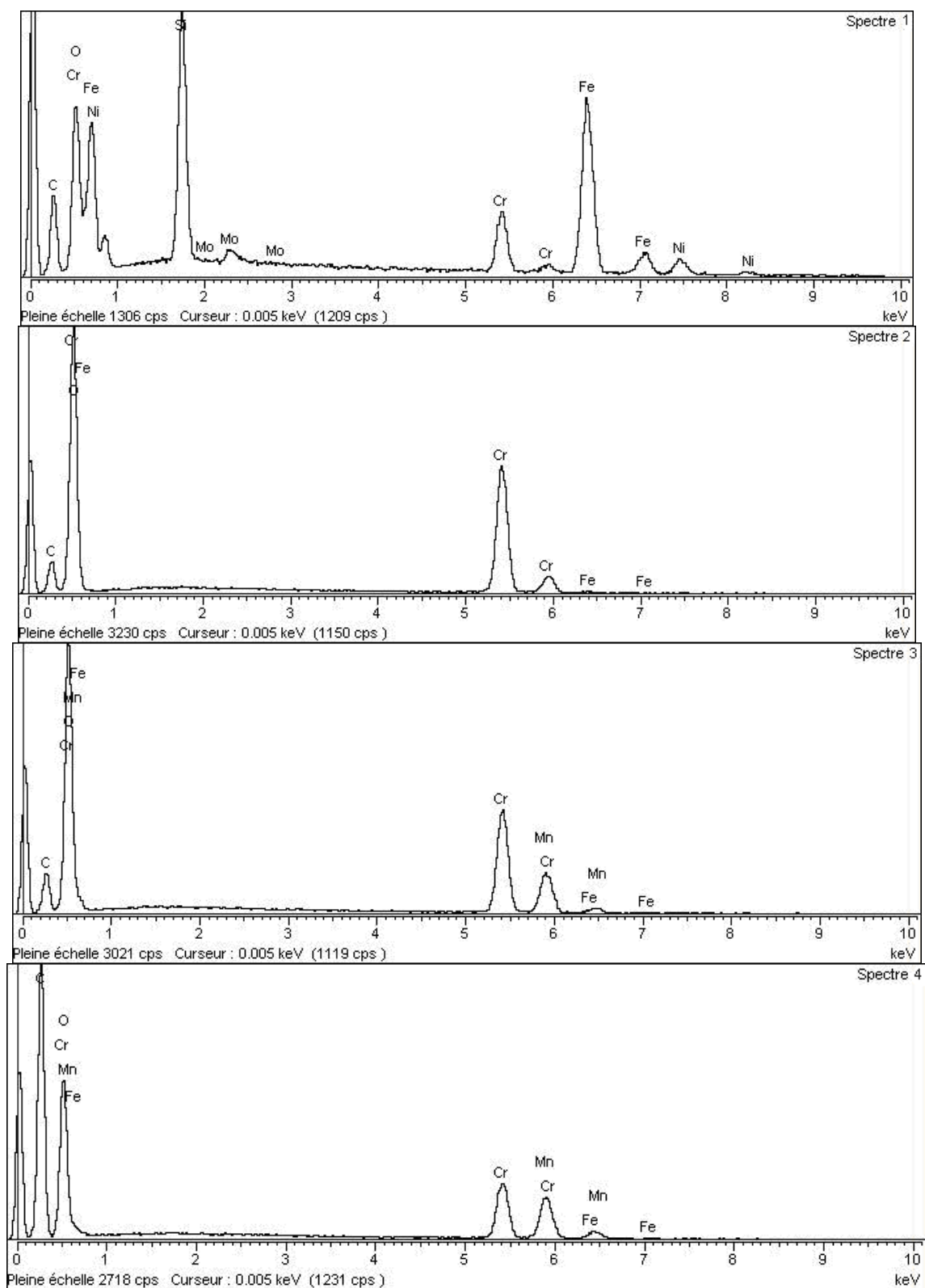


Figure E2-36 : Spectres EDS effectués sur l'acier AISI 316L après 800h d'oxydation cyclique à 1000°C (40 cycles).

Chapitre F2

Discussion AISI 316L

Chapitre F2

Discussion - Acier AISI 316L

F2.1. OXYDATION ISOTHERME de l'acier AISI 316L

a) Résultats cinétiques en oxydation isotherme:

Les principaux résultats cinétiques relatifs à l'oxydation de l'acier AISI 304 et de l'acier AISI 316L sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau F2-1 : résultats cinétiques relatifs à l'oxydation de l'acier AISI 304 et de l'acier AISI 316L.

	AISI 316L	AISI 304
	$k_p \text{ (g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$k_p \text{ (g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}\text{)}$
700°C	$1.6 \cdot 10^{-17}$	$9 \cdot 10^{-14}$
800°C	$4 \cdot 10^{-14}$	$2.7 \cdot 10^{-13}$
900°C	$1.9 \cdot 10^{-13}$	$1.97 \cdot 10^{-12}$
1000°C	$2.56 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$

Le tableau F2-1 montre que les constantes de vitesse paraboliques sont toujours plus faibles lors de l'oxydation de l'acier AISI 316 L.

Avec l'acier **AISI 316L**, les courbes de prise de masse sont **paraboliques** aux températures comprises entre 700 et 1000°C (Figures C2-1, C2-2, C2-3, C2-4). Par contre sur l'acier AISI 304 nous constatons une anomalie à 900°C avec un phénomène de "breakaway" (figures C2-3).

Sur un acier AISI 304 oxydé à 900°C, la courbe de prise de masse suit initialement un régime transitoire assez lent. Cette étape initiale est suivie d'une accélération progressive de la vitesse d'oxydation « breakaway ». Ce phénomène s'atténue pour retrouver un régime parabolique. Il s'agit d'une accélération de la prise de masse due à une **oxydation catastrophique**. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs [Huntz 2007 ; Riffard 2001 ; Hindam

1982 ; Paul 2000 ; Capitan 1999 ; Ager 1998]. Afin d'expliquer ce phénomène, de nombreuses suppositions ont été avancées comme la volatilisation de Cr_2O_3 en CrO_3 [Kumar 1996], la non-formation d'une couche de silice continue à l'interface interne de l'oxyde [Ben Abderrazik 1990] ou encore la formation de couches d'oxydes très poreuses [Hussain 1995]. Il a été montré par Riffard que le « breakaway » serait dû à la présence de fer dans la couche d'oxyde suite à l'absence de la silice protectrice à l'interface interne de la couche [Riffard 2001]. La DRX *in situ* avait alors permis de montrer que la silice ne se forme pas, parce qu'à 900°C le **silicium est impliqué dans la formation de la phase $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$** .

Nos résultats de **DRX *in situ*** (Figures D2-1, D2-2, D2-3, DC2-4) montrent que le **bon comportement cinétique** de l'acier AISI 316L est dû à l'absence d'oxydes contenant du fer dans la couche d'oxyde et à l'absence de la phase $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$, y compris à 900°C. Ceci permet alors la formation de la silice et de NiMoO_4 (figures D2-5 et D2-6) qui jouent un rôle de barrière à la diffusion du fer.

Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des cinétiques d'oxydation de l'acier AISI 316L

La figure F2-1 montre le diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation de l'acier AISI 316L entre 700 et 1000°C.

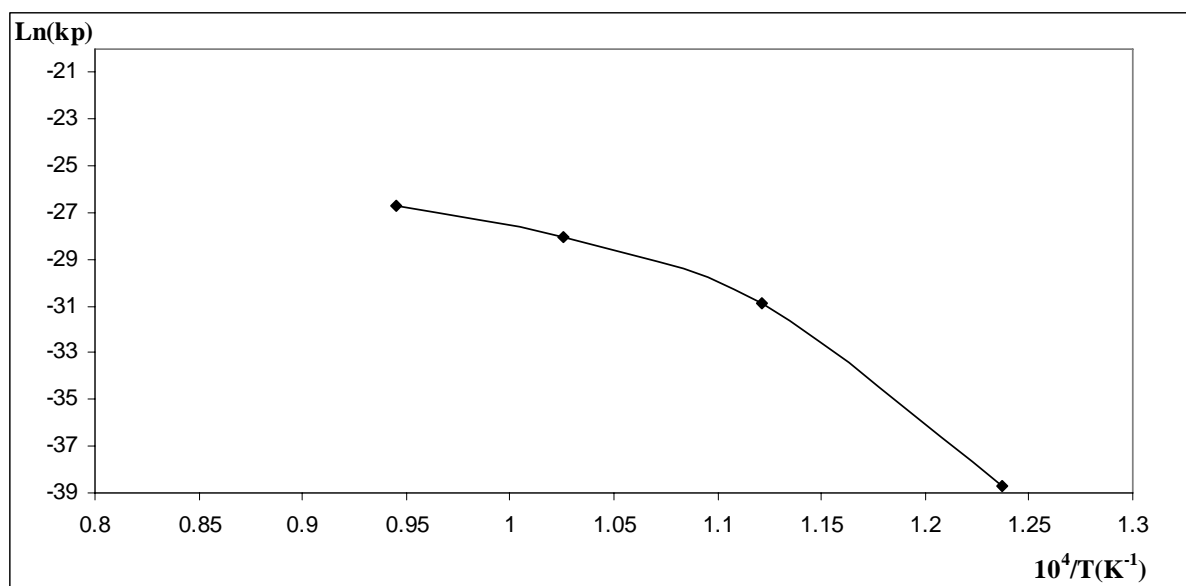


Figure F2-1 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesse paraboliques d'oxydation de l'acier AISI 316L entre 700 et 1000°C, k_p ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$).

D'après le diagramme d'Arrhenius (figure F2-1), l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite $\ln k_p = f(1/T)$ s'élève à $E_{a1} = 564 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre 700 et 800°C) et $E_{a2} = 197 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre 800 et 1000°C). Dans le cas de la formation d'une couche de chromine, les énergies d'activation proposées dans la littérature sont de l'ordre de **250 à 290 kJ.mol⁻¹**. [Jacob 2002, Chen 1997, Chevalier 1998]. La différence observée avec l'énergie d'activation obtenue sur l'acier AISI 316L entre 700 et 800°C avec celle de la littérature indique que la couche d'oxyde n'est **pas seulement constituée de chromine** mais d'un mélange de chromine et de spinelle au manganèse $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

Entre 800 et 1000°C l'énergie d'activation se rapproche des valeurs de la littérature concernant la chromine. Il est alors possible que la couche se structure de telle façon qu'une **couche continue de chromine**, jouant le rôle de barrière de diffusion, se forme à l'interface interne et que le chromite de manganèse se situe plus à l'interface externe comme le montrent les figures E2-16 et E2-18.

b) Evolution de la structure des couches en fonction de la température d'oxydation isotherme.

Sur l'acier AISI 316L, à 700°C, la couche d'oxyde est formée de petits grains cubiques. La couche est très fine et adhérente comme le montre le résultat EDS figure E2-2 où l'acier est analysé au travers de la couche. Cette analyse permet même de détecter le silicium et le molybdène situés en dessous de la couche d'oxyde. A 700°C la couche d'oxyde fait environ 1 μm d'épaisseur. L'analyse EDS figure E2-12 montre la présence de fer de chrome et de manganèse. Le silicium et le molybdène sont aussi détectés. L'épaisseur de la couche d'oxyde étant très faible, il n'est pas possible d'en déduire la nature des oxydes présents dans la mesure ou l'analyse EDS concerne aussi le métal sous-jacent figure D2-1.

Sur l'acier **AISI 304** oxydé à **700°C**, **une partie de la couche s'est décollée** lors du refroidissement. La surface est recouverte en partie d'une couche fine qui permet d'analyser les zones sombres riches en silicium. Il apparaît aussi des nodules d'oxyde riches en chrome et en manganèse (figure E2-4, spectre 1).

L'analyse EDS montre la présence du chrome et du manganèse (**Cr_2O_3** et de **$\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$**). A 800°C la couche d'oxyde fait environ 4-5 μm d'épaisseur (figure E2-12). La couche est

adhérente et l'interface interne est plutôt plane. L'analyse EDS (figure E2-13, spectre 2) montre la présence de fer de chrome et de manganèse. L'analyse est faite à proximité immédiate de l'acier. Plus on s'éloigne de l'interface interne (figure E2-13, spectre 1) plus le chrome est présent dans la couche d'oxyde. Le **silicium et le molybdène** sont détectés dans les zones foncées **à l'interface oxyde/métal** (figure E2-13, spectre 2). L'analyse EDS de surface montre la présence du chrome et du manganèse (Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$).

A 900°C, sur la coupe transversale de la figure E2-15, il apparaît que la couche d'oxyde est bien adhérente au métal. Sa structure présente **des plots d'ancrage** qui semblent se former vers l'intérieur de l'acier. Le silicium et le molybdène sont très présents le long des joints de grains du métal et à l'interface métal-oxyde (figure E2-16, spectres 1 et 2). Il apparaît aussi que la **couche d'oxyde est constituée d'une partie interne et d'une partie externe**. Le spectre 4 montre la présence du manganèse dans la partie externe de la couche $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Le spectre 3 montre la présence du silicium dans la **couche interne** composée principalement de chrome (Cr_2O_3).

A 1000°C la coupe transversale révèle que la couche d'oxyde est bien adhérente au métal. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 10 μm . Sa structure présente des plots d'ancrage similaires à ceux observés à 900°C (métal oxydé par endroits vers l'intérieur). Le silicium et le molybdène sont très présents le long des joints de grains du métal et à l'interface métal-oxyde (spectres 1 et 2). Le **molybdène et le silicium** sont présents principalement dans les zones très sombres de la coupe E2-17 surtout **en tête des plots d'ancrage**. La couche d'oxyde est constituée d'une partie interne et une partie externe. Le spectre 4 montre la présence du manganèse dans la partie externe de la couche $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Le spectre 3 montre la présence du silicium dans la couche interne composée principalement de Cr_2O_3 .

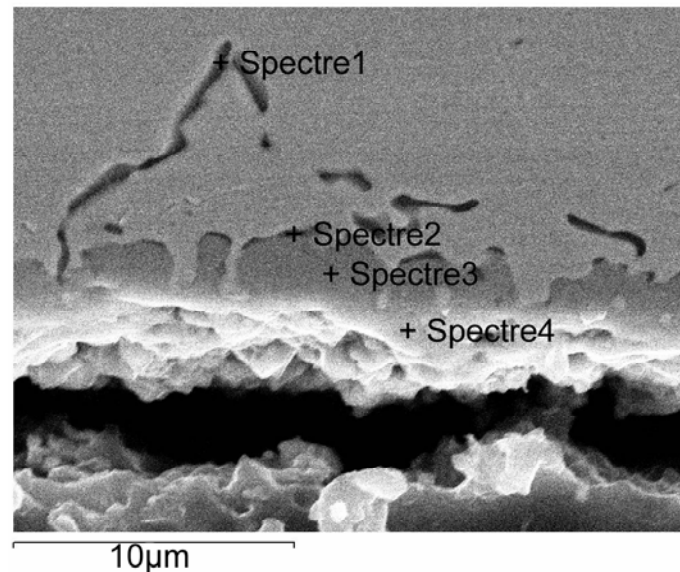


Figure F2-2 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier AISI 316L oxydé à 900°C pendant 90 heures.

Nos résultats sont en accord avec ceux des **études isothermes** de Sobral qui a étudié l'oxydation de l'AISI 316L entre **700 et 900°C** [Sobral 2000]. La nature des produits de corrosion a été analysée par MEB, DRX et EDS. Après des durées d'exposition longues à 900°C il se forme $(\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5})\text{O}_4$ et Cr_2O_3 . A 700°C, pendant 24 h, cet auteur montre la présence des oxydes Cr_2O_3 et $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Après plus de 200 heures d'oxydation, il observe une proportion plus importante de Cr_2O_3 et moins d'austénite dans l'acier.

*De l'étude isotherme nous pouvons conclure qu'à 700°C la structure de la **couche** formée sur l'acier **AISI 316L** est beaucoup **plus protectrice que** celle formée sur l'acier **AISI 304** qui présente des nodules et des décollements.*

Sur l'acier AISI 316L les oxydes majoritaires sont le chromite de manganèse situé à l'interface externe et la **chromine** Cr_2O_3 . Les **oxydes contenant du fer** ne sont **jamais observés**, d'où le **bon comportement de cet acier**.

A 900 et 1000°C on notera la présence de **plots d'ancrage** qui peuvent jouer un rôle sur **l'adhérence** de la couche d'oxyde. Ces plots se sont développés par oxydation interne de l'acier. En front d'oxydation interne, on retrouve le **molybdène et le silicium** qui jouent alors le rôle d'initiateurs de ce phénomène.

F2.2. OXYDATION CYCLIQUE de l'acier AISI 316L

a) Cinétique

La figure F2-3 montre une allure de courbe similaire du début à la fin du test pour les températures de 700 à 1000°C. Entre 700°C et 800°C, les couches d'oxyde formées sont adhérentes jusqu'à 50 cycles.

A 900 et 1000°C, les courbes représentent globalement un gain de masse. Par contre, nous noterons la présence de décrochements sur la courbe et nous avons observé des décollements de couche au cours du test.

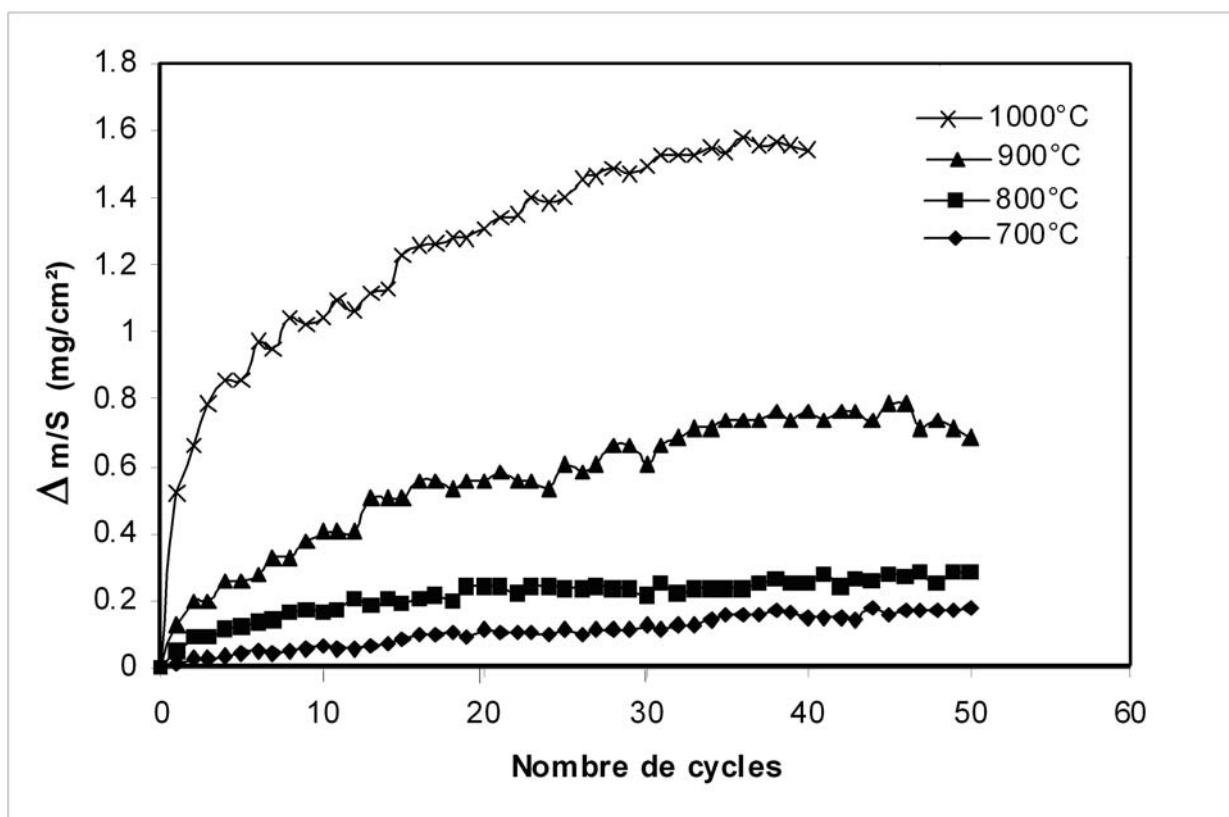


Figure F2-3: Courbes de variation de masse, obtenues lors des cycles thermiques (20h + 4h) sur l'acier AISI 316L entre 700 et 1000°C sous air.

b) Nature des particules de couche décollées lors du cyclage

La comparaison des résultats des analyses EDS obtenues après cyclage thermique entre 800 et 1000°C montrent que les parties de couche décollées lors des cyclages à 900°C et 1000°C sont certainement des particules de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ situées à l'interface la plus externe. Il en reste parfois quelques traces sur les analyses en coupe transversale à ces températures.

c) Evolution de la structure des couches en fonction de la température de cyclage.

Les analyses EDS E2-22 (surface) et E2-30 (coupe) montrent qu'à **700°C** la température un peu faible pour observer un apport massif de manganèse à l'interface externe. Il est possible que le molybdène et le silicium localisés dans le métal près de l'interface interne bloquent un peu sa diffusion.

Les analyses EDS E2-24 (surface) et E2-31 (coupe) montrent qu'à 800°C la **couche est adhérente et est constituée** de Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. Il apparaît que c'est la température à laquelle la couche semble présenter les meilleures propriétés chimiques et d'adhérence.

Les analyses EDS E2-26 (surface) et E2-34 (coupe) montrent qu'à 900°C, la couche est constituée de Cr_2O_3 et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$. **Toutefois une partie du chromite de manganèse s'est décollé lors des cycles successifs.**

A 1000°C, la micrographie E2-35 montre qu'il apparaît **deux sous-couches**. Les analyses EDS E2-28 (surface) et E2-36 (coupe) montrent la formation d'une sous-couche interne de **chromine seule** et d'une sous-couche externe composée de chromine et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ dans sa partie la plus superficielle.

Les résultats obtenus en cyclage thermique montrent que la température de 800°C sera celle qui semble le plus adaptée pour réaliser des pré-oxydations avant les tests en corrosion aqueuse.

F2.3. Répartition du molybdène et du silicium en fonction de la température.

La répartition du molybdène et du silicium diffère en fonction de la température :

-A 700°C la **couche** contenant le molybdène et le silicium est quasi **continue** dans le métal à l'interface interne.

-A 800°C la **couche quasi continue** de molybdène et de silicium est toujours à l'interface interne mais de façon plus morcelée qu'à 700°C.

-A 900°C il n'y a **pas de couche continue** de molybdène et de silicium à l'interface interne mais plus d'oxydation aux joints de grains du métal.

-A 1000°C il n'y **pas de couche continue** à l'interface interne mais une zone riche en ces éléments d'aspect très morcelée, proche de cette interface.

F2.4. Mécanisme proposé pour l'action du silicium :

Peu d'études expliquent le rôle du molybdène à haute température. Par contre, pour les aciers formeurs de chromine, le **silicium** est un élément dont le comportement a été considéré avec attention lors de l'oxydation à haute température. Même si une trop grande teneur de cet élément semble altérer les propriétés mécaniques du métal de base [Armand (1990)], son incorporation permet d'augmenter la résistance à l'oxydation des alliages. Plusieurs auteurs [Huntz (1995) ; Basu (1991) ; Evans (1983)] l'ont étudié et expliquent que le silicium **s'accumule à l'interface interne** alliage-couche de Cr_2O_3 avec pour effet de bloquer la diffusion cationique. Le silicium, supposé présent sous forme de silice, permet alors une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage.

C'est la grande affinité du silicium pour l'oxygène qui permettrait son oxydation à l'interface interne en développant des îlots de SiO_2 le long des joints de grains du métal [Landkof (1985) ; Aguilar (1992)]. Cette silice serait alors à l'origine de la formation d'une barrière à la diffusion mais aussi de l'ancrage de la couche de chromine par les particules de silices formées par oxydation interne [Seal (1994) ; Durham (1998)]. Elle est aussi à l'origine d'une baisse de la porosité à l'interface interne avec des particules d'oxydes internes qui agissent comme des pièges pour les lacunes [Nagai (1989)]. La présence de silicium se traduit également par une **diminution de la quantité d'oxyde de fer peu protecteur** [Pérez (1999)] et la disparition des nodules riches en fer [Basu (1991)].

F2.5. Influence de la teneur en Silicium:

Paul a tenté de montrer que, lors de l'oxydation d'aciers de type AISI 304 entre 900 et 1000°C, une augmentation de la teneur en silicium jusqu'à 0,88% en masse réduit la prise de masse de l'acier et conduit à la formation de la chromine seule à 1000°C. Il faut toutefois noter que l'acier élaboré avec cette teneur élevée en silicium était **exempt de manganèse** et que la comparaison entre l'oxydation à 900°C et 1000°C n'est pas possible si les aciers ne sont pas identiques [Paúl (2001b)]. Par contre, il apparaît qu'une **trop** grande quantité **de silicium** entraîne un **écaillage plus important** localisé à l'interface métal-silice et/ou l'interface silice-chromine [Evans (1983)].

C'est pour cette raison et parce que le silicium altère les propriétés d'adhérence de la couche qu'il est rarement introduit dans l'alliage avec des teneurs supérieures à 1 % (en tout cas avec 2% maximum pour les aciers riches en chrome).

La présence du chrome est bien sûr primordiale pour éviter la formation de la fayalite Fe_2SiO_4 , qui est une très mauvaise barrière de diffusion [Manning (1983) ; Stott (1995)]. D'ailleurs, d'après Stott, la quantité nécessaire de silicium pour former SiO_2 doit être plus faible lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente [Stott (1995)].

F2.6. Rôle joué par le Molybdène

A toute température, le molybdène est retrouvé en compagnie du silicium aux joints de grains de l'acier et à l'interface oxyde/métal. Ces deux éléments semblent avoir des capacités de diffusion et des modes d'oxydation similaires. La **faible diffusion externe du silicium** est un phénomène connu [Liu (2001)], nos résultats montrent qu'il en est de même pour le **molybdène**.

Retrouver ces deux éléments associés lors des analyses, peut provenir du fait qu'ils présentent une affinité particulière l'un pour l'autre lors de l'élaboration de l'acier. Ils peuvent se présenter sous la forme d'un **intermétallique MoSi_2** . Toutefois, nous n'avons pas pour l'instant de preuve expérimentale de la présence de cette phase dans l'acier.

La bonne adhérence des couches peut venir du fait que lors de l'oxydation de cet intermétallique les oxydes pourvoient au comblement des lacunes laissées par le chrome et le manganèse qui ont diffusé vers l'extérieur. En effet, on note une augmentation de volume liée à la formation de MoO_3 (340%) associée à celle due à la croissance de SiO_2 (180%) [Meier (2004) ; Chou (1992a) ; Chou (1992b) ; Chou (1993)]. Ce phénomène pourrait aussi contribuer au **blocage de l'apport en fer** vers la couche d'oxyde qui n'en contient jamais selon les analyses EDS effectuées sur l'acier AISI 316L. Il est aussi possible d'envisager la formation d'une **phase amorphe** de type Mo-Si-O [Yanagihara (1997)] qui remplacerait la formation d'un film de SiO_2 qui montre déjà à elle seule des propriétés protectrices.

*Dans notre cas, l'acier AISI 316L contient 2% de molybdène. Ceci autorise le **dépassement de la teneur de 1%** en élément d'addition quand le silicium est seul dans un acier. Il est probable que l'ajout de 2% de molybdène apporte un **effet quantitatif** sur la protection de*

l'acier. Le molybdène présente des propriétés protectrices semblables à celle du silicium sans présenter l'inconvénient du surdosage.

F2.7. Adhérences des couches d'oxyde sur l'acier AISI 316L

L'acier AISI 316L montre globalement un **excellent comportement en cyclage thermique**. Les pertes de masse à 900 et 1000°C sont très limitées et elles sont inexistantes à 700 et 800°C. Ceci est dû à la structure de **la couche** qui est **constituée d'une grande proportion de chromine et de chromite de manganèse**. Même après 1200 heures d'oxydation cyclique, la couche d'oxyde ne contient pas l'élément fer qui est connu pour détériorer les propriétés d'adhérence des couches en cyclage thermique.

Selon la littérature, il est possible d'envisager la formation d'une **phase amorphe** Mo-Si-O [Yanagihara (1997)] qui empêche peut être la formation d'un film protecteur de SiO₂ mais qui conduit à une couche **encore plus protectrice**. Concernant le chrome, il est tout de même démontré que la multiplication des joints de grains dans l'alliage, par un écrouissage superficiel ou une implantation ionique, favorise un apport en chrome au début de l'oxydation. Le développement d'un film de **chromine** sur l'alliage est donc **favorisé** par une teneur en **chrome importante** et par une **taille de grain** dans l'alliage **relativement faible** [Basu (1991)]. Même si le chrome et le manganèse sont supposés diffuser aux joints de grain du métal, nos résultats montrent que la diffusion des éléments chrome et manganèse est peu perturbée par la présence du molybdène et du silicium présent aux joints de grains de l'alliage. Si la phase amorphe de type Mo-Si-O **ne peut pas être détectée par DRX**, nos analyses (figure D2-5 et D2-6) ont montré qu'après 125 heures d'oxydation il est possible de détecter une **phase cristalline NiMoO₄**. Cet oxyde mixte doit jouer un rôle de barrière à la diffusion du fer mais le mécanisme reste encore à préciser.

*L'acier AISI 316L montre globalement un très bon comportement en cyclage thermique grâce à des couches qui sont constituées d'une grande proportion de chromine.. L'ensemble de nos résultats montre que sur l'acier AISI 316L le **blocage de la diffusion du fer** est dû à la **présence simultanée des éléments silicium et molybdène oxydés**. L'effet conjugué de ces deux éléments est bien plus efficace contre la diffusion du fer que quand le silicium est seul dans l'acier AISI 304.*

Conclusion

AISI 316L

Conclusions sur l'oxydation de l'AISI 316L - rôle du molybdène

Il ressort donc de cette étude que le molybdène (2%) joue un rôle similaire à celui du silicium. Ajouté au silicium dans l'acier, il permet d'**aller au-delà des teneurs normalement permises pour le silicium** seul dans un acier (1%). Ceci conduit à des effets beaucoup plus protecteurs que ceux rencontrés avec le silicium seul qui est généralement présent avec des teneurs limitées pour ne pas rencontrer des effets néfastes. La teneur habituelle est d'environ 0,50 % de Si sur un AISI 304 ou un 316L.

Le molybdène permet de **bloquer la diffusion externe du fer**. La couche d'oxyde est alors composée de Cr_2O_3 près de l'interface interne et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ à l'interface externe.

Le molybdène améliore l'adhérence de la couche aux températures les plus élevées en favorisant la formation de **plots d'ancrage** par oxydation interne de l'acier.

De cette étude il ressort que la température de **800°C** semble la mieux **adaptée à la constitution d'une couche d'oxyde protectrice en milieu aqueux**.

A des températures inférieures à 800°C (700°C) la couche de chromine n'est pas continue et renferme du chromite de manganèse et probablement **des oxydes contenant du fer**. Le caractère protecteur est potentiellement moins bon.

Aux températures supérieures à 800°C (900 et 1000°C) la **couche de chromine** est **continue** et **adhérente** en condition cyclique mais les **phénomènes d'oxydation interne** sont relativement importants.

Troisième Partie

Corrosion aqueuse
FeCrAl et AISI 316L

Troisième Partie

CORROSION AQUEUSE

des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L

I) Introduction :

Les résultats de l'étude de l'oxydation des aciers à haute température montrent que pour les alliages de type FeCrAl, la température de 1100°C semble la plus adaptée en vue de l'obtention d'une couche apparemment adhérente et exempte de fissures. En ce qui concerne l'acier AISI 316L c'est la température de 800°C qui semble être la plus favorable à l'obtention d'une couche d'oxyde protectrice contre la corrosion aqueuse. Le but de ce chapitre est d'évaluer l'importance du polissage initial sur la corrosion par piqûres des différents aciers non oxydés et pré-oxydés aux températures sélectionnées. Ces analyses doivent aussi permettre de déterminer si la couche d'oxyde thermique est capable de protéger les aciers efficacement contre la corrosion saline simulant le milieu biologique humain.

II) Rappel du mode opératoire:

Dans un premier temps la température de la cellule de corrosion est fixée à 37°C à l'aide du bain thermostaté afin de simuler les conditions biologiques du corps humain. La cellule de corrosion contient 350mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0.09 %. (0,9 g par litre) afin de recouvrir entièrement l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Il faut aussi bien s'assurer que l'allonge de l'électrode de référence au calomel dans le KCl saturé soit bien immergée.

La programmation de l'acquisition à l'aide du logiciel « voltamaster » est la suivante :

- Mesure du potentiel libre pendant 48 minutes pour tous les échantillons
- Temps de latence de 60 secondes pour tous les échantillons
- Tracé voltamétrique $i=f(E)$ dont les paramètres sont différents pour chaque type de matériau analysé. Le tableau G-1 récapitule les différents paramètres utilisés pour chaque matériau :

Tableau G-1 :

Matériau	Potentiel E1	Potentiel E2	Potentiel E3
FeCrAl modèle	- 310mV	- 310mV	1600mV
FeCrAl (Ce,La)	- 300mV	- 300mV	1600mV
Gilphal	- 350mV	- 350mV	1600mV
AISI 316 L	- 550mV	- 550mV	1600mV

Le potentiel E1 est le potentiel de départ, il dépend du potentiel libre. Pour le calculer on utilise cette formule : $E1 = E_{\text{libre}} - 250 \text{ mV}$ Le potentiel E2 représente le potentiel de retour c'est donc pour cela qu'il est égal au potentiel E1. Le potentiel E3 représente le potentiel maximum imposé. L'agitation doit rester constante tout au long de la manipulation et elle doit être identique pour tous les essais effectués afin d'avoir les mêmes conditions expérimentales. Les acquisitions sont effectuées à une vitesse de balayage de 120 mV/min.

III) Résultats expérimentaux

La figure G-1 présente les résultats de l'effet du polissage sur le FeCrAl modèle non oxydé. Cette figure montre que quand le polissage devient plus fin le maximum du courant de corrosion par piqûre diminue légèrement. Le potentiel de piqûration est de l'ordre de $E_{\text{pic}} = 450 \text{ mV}$.

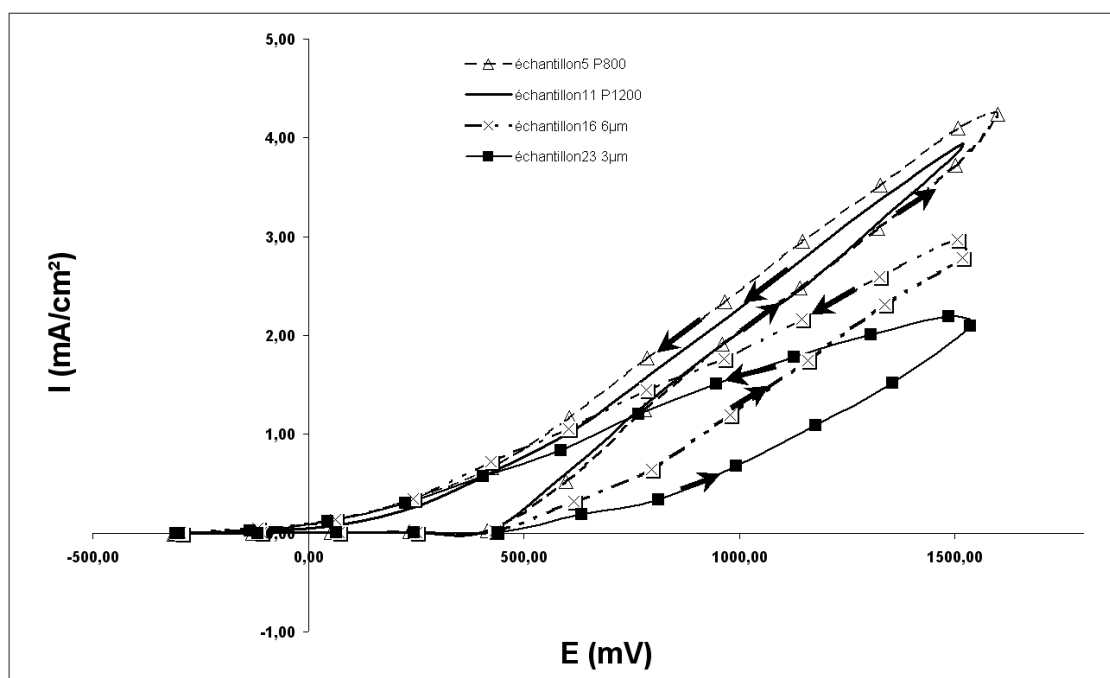


Figure G-1 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Récapitulatif de l'effet du polissage sur le FeCrAl modèle non oxydé.

La figure G-2 récapitule l'effet du polissage sur le FeCrAl modèle **pré-oxydé** à 1100°C, pendant 48h. Elle montre que dans ce cas le polissage n'a généralement pas d'influence sur les potentiels de piqûration ($E_{\text{pic}} = -50 \text{ mV}$) et les courants de corrosion par piqûre (5 mA/cm^2). Seul le polissage 3 μm conduit à une augmentation du potentiel de piqûration ($E_{\text{pic}} = 250 \text{ mV}$). Dans tous les cas, il apparaît que la pré-oxydation conduit à la présence de fissures dans la couche d'oxyde. Ces fissures sont alors le siège de la corrosion par piqûre dans les conditions expérimentales de l'étude.

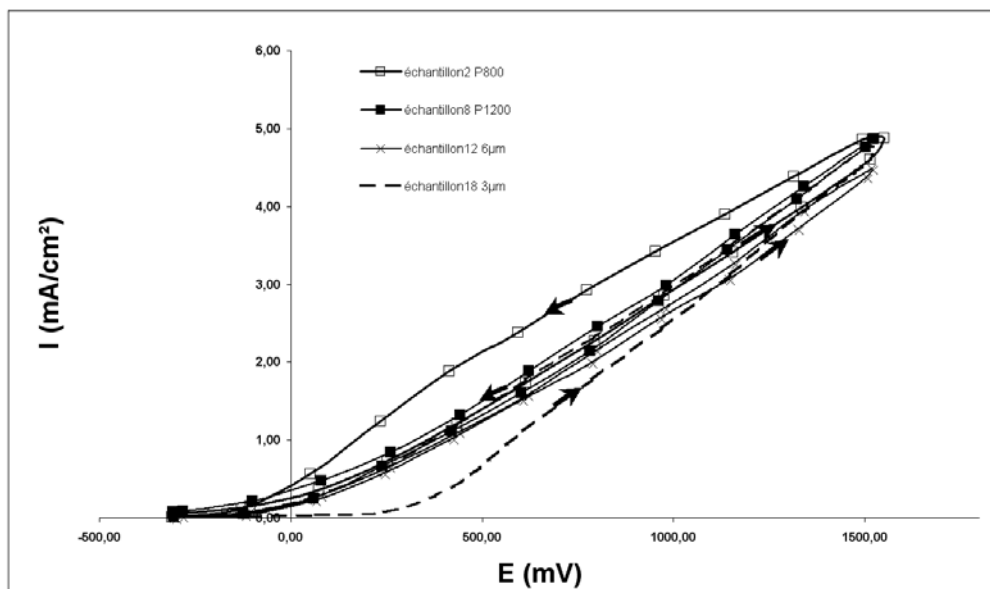


Figure G-2 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Effet du polissage sur le FeCrAl modèle *pré-oxydé* à 1100°C.

La figure G-3 présente les résultats de l'effet du polissage sur le FeCrAl (Ce,La) non oxydé. Elle montre que quand le polissage devient plus fin les maxima de courant de corrosion par piqûre (5 mA/cm^2) et les potentiels $E_{\text{pic}} = 250 \text{ mV}$ et $E_{\text{rep}} = -50 \text{ mV}$ restent les mêmes.

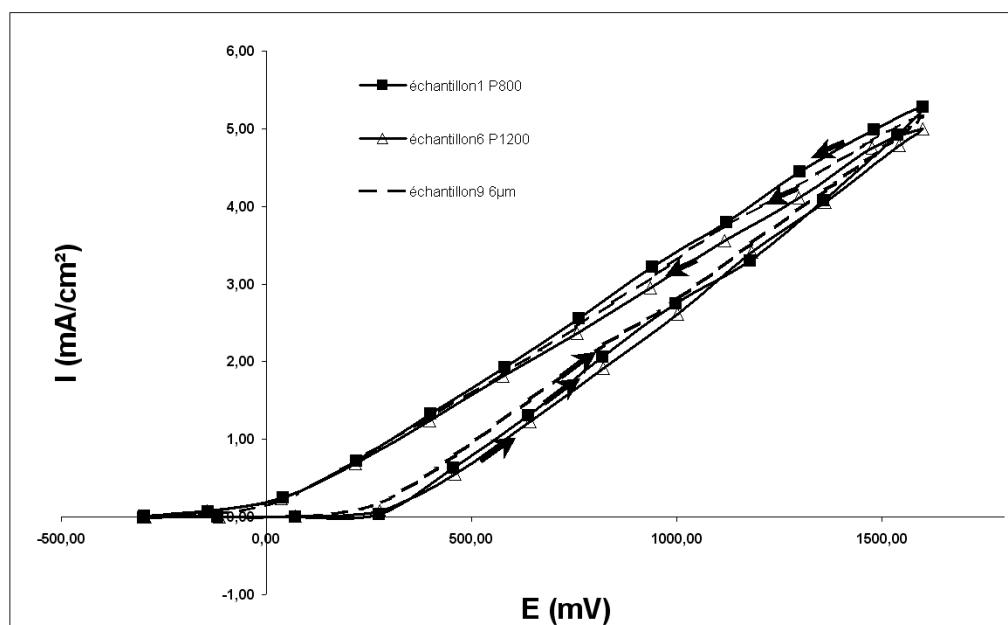


Figure G-3 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Résultats de l'effet du polissage sur le FeCrAl (Ce,La) non oxydé.

La figure G-4 récapitule l'effet du polissage sur le FeCrAl (Ce,La) **pré-oxydé** à 1100°C, pendant 48h. Elle montre que dans ce cas le polissage a une grande influence sur les courants de corrosion par piqûre. Le polissage 6 μm conduit à un maximum de courant beaucoup plus faible ($4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) que pour les autres polissages. Dans ce cas précis, il semble que la pré-oxydation conduise à la présence d'une couche d'oxyde exempte de toute fissure.

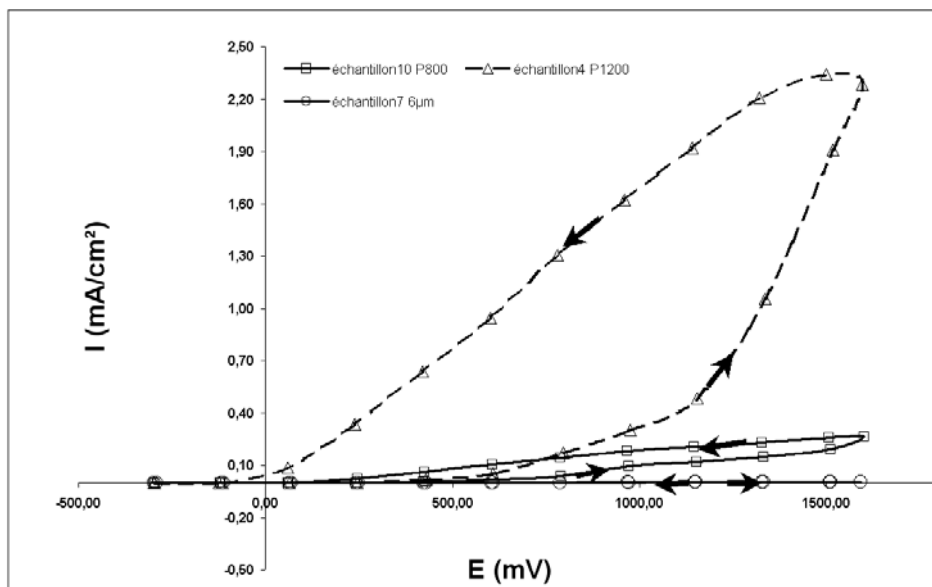


Figure G-4 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Récapitulatif de l'effet du polissage sur le FeCrAl- (Ce,La) **pré-oxydé** à 1100°C, pendant 48h.

La figure G-5 présente les résultats de l'effet du polissage sur le Gilphal 135 non oxydé. Elle montre que quand le polissage devient plus fin les potentiels E_{pic} et E_{rep} restent les mêmes. Par contre le courant de corrosion par piqûre devient très faible pour le polissage 3 μm ($i=100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

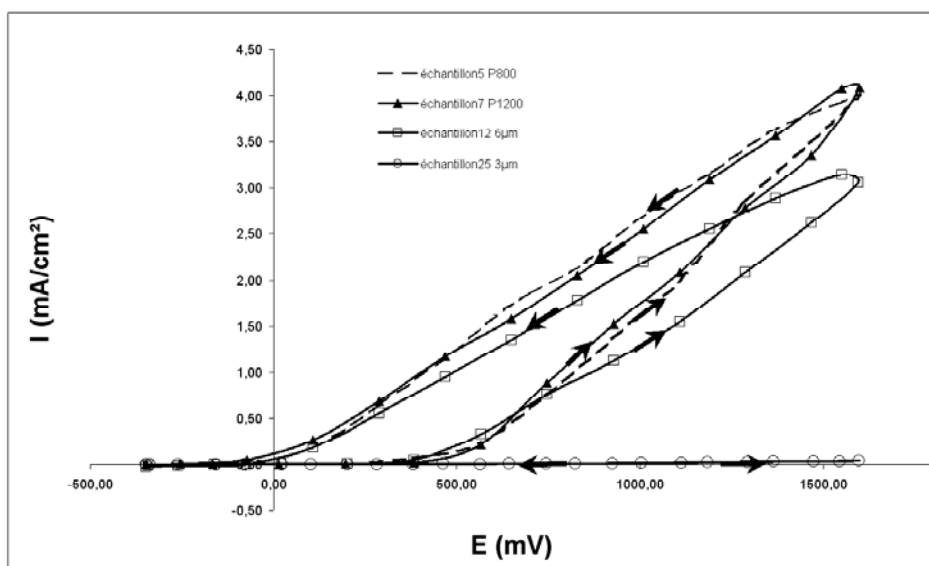


Figure G-5 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Résultats de l'effet du polissage sur le Gilphal 135 non oxydé.

La figure G-6 récapitule l'effet du polissage sur le Gilphal 135 **pré-oxydé** à 1100°C, pendant 48h. Les résultats montrent que le polissage a une légère influence sur les courants de corrosion par piqûre. Le polissage 3 μm conduit à un courant plus faible que pour les autres polissages. Dans ce cas, il semble que la pré-oxydation conduise à la présence d'une couche d'oxyde moins fissurée.

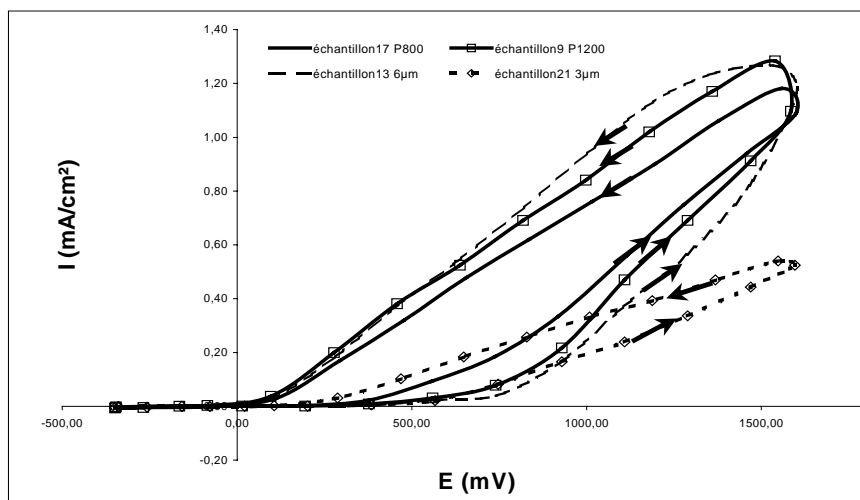


Figure G-6 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Récapitulatif de l'effet du polissage sur le Gilphal 135 **pré-oxydé** à 1100°C, pendant 48h.

La figure G-7 présente les résultats de l'effet du polissage sur l'acier AISI 316L non oxydé. Les courants de corrosion par piqûre sont assez similaires pour tous les types de polissage. Seul le polissage 6 μm semble présenter un courant de corrosion un peu plus faible. Les potentiels $E_{\text{pic}} = 600 \text{ mV}$ et $E_{\text{rep}} = 200 \text{ mV}$ restent très similaires d'un essai à l'autre.

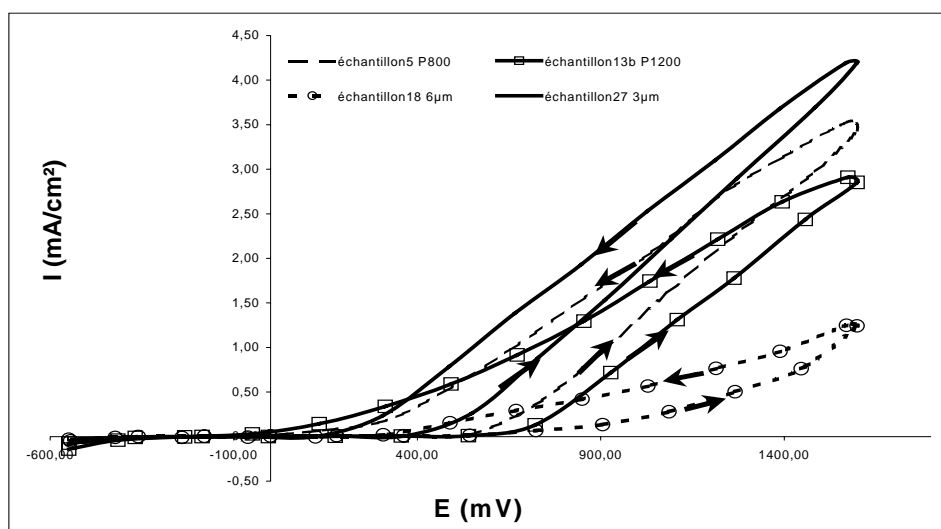


Figure G-7 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Résultats de l'effet du polissage sur l'acier AISI 316L non oxydé.

La figure G-8 récapitule l'effet du polissage sur l'acier AISI 316L **pré-oxydé** à 800°C, pendant 48h. Les résultats montrent que le polissage a une légère influence sur les courants de corrosion par piqûre. Les polissages 3 et 6 μm conduisent à un courant plus faible que pour les autres polissages. Dans le cas des polissages les plus fins, il semble que la pré-oxydation conduise à la présence d'une couche d'oxyde moins fissurée.

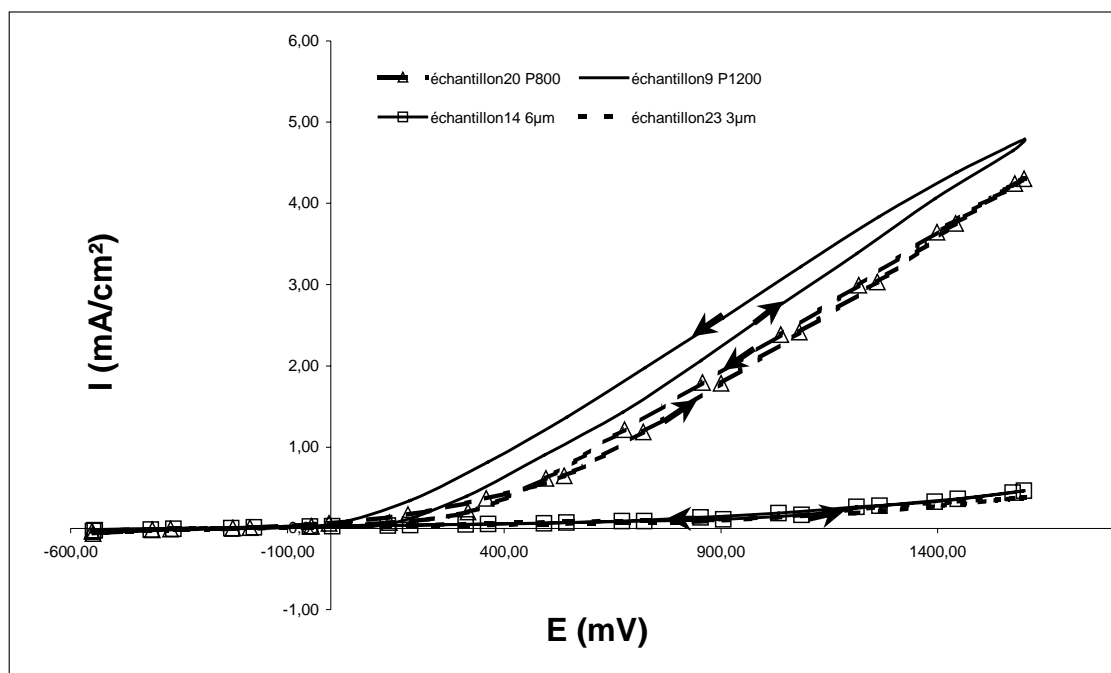


Figure G-8 : Courbes $i=f(E)$ en voltamétrie cyclique (branche basse : aller, branche supérieure : retour). Résultats de l'effet du polissage sur l'acier AISI 316L pré-oxydé à 800°C.

Reproductibilité des résultats

Dans le cas où une corrosion par piqûre importante est observée la reproductibilité des résultats est souvent très bonne car la couche d'oxyde thermique présente des fissures. Dans d'autres cas la couche d'oxyde thermique peut présenter parfois une bonne et d'autres fois une mauvaise protection contre la corrosion par piqûre. Il apparaît alors que les résultats peuvent être très variables. Les figures G-9 et G-10 montrent quelques exemples de résultats assez variables obtenus lors des tests de voltamétrie cyclique sur le gilpal 135 poli 800 ou 6 μm , pré-oxydé à 1100°C.

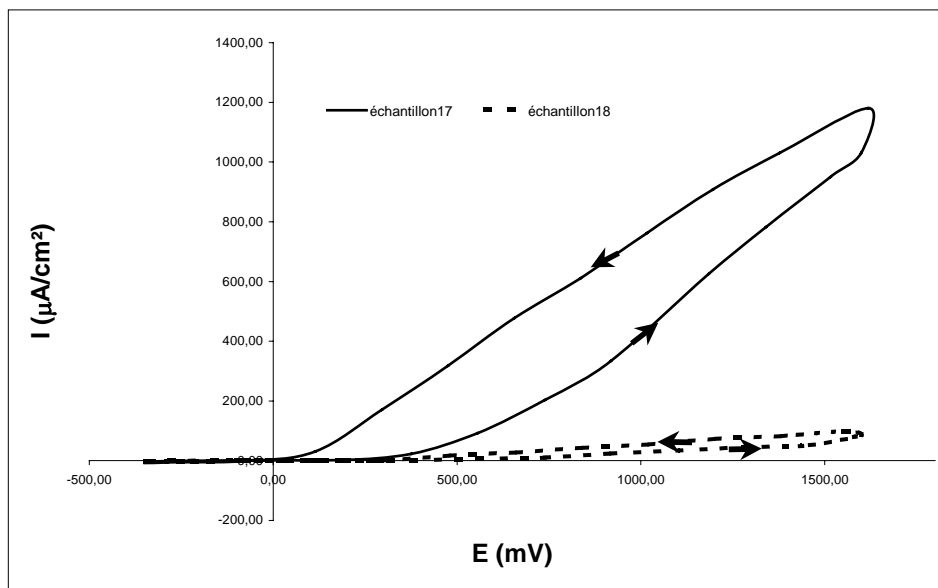


Figure G-9 : Echantillons de Gilphal 135 polis à P800, oxydés à 1100°C, 48h.

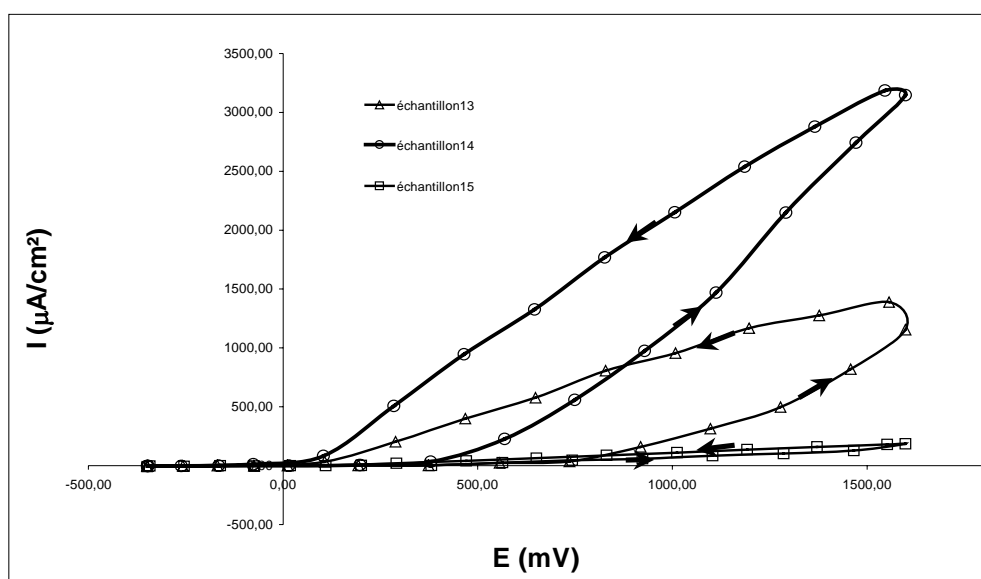


Figure G-10 : Echantillons de Gilphal 135 polis à 6 μm, oxydés à 1100°C, 48h.

IV) Discussion

IV-1) Corrosion Aqueuse des FeCrAl

IV-1-1) Echantillons non oxydés

Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique sur les alliages FeCrAl **non oxydés** montrent que le polissage a peu d'influence sur la corrosion par piqûre de la surface de l'acier (figures G-1, G-3 et G-5). Tous les courants de corrosion ont des valeurs de quelques milliampères par cm^2 . Seul, le polissage 3 μm du Gilphal 135 permet d'observer un courant de corrosion particulièrement faible. Les courbes montrent aussi que les potentiels E_{pic} et E_{rep} restent très semblables d'un essai à l'autre ce qui traduit l'absence d'une protection particulière due à l'effet du polissage seul. La corrosion par piqûre peut effectivement être sensible à l'état de surface sachant que les défauts de surface sont des amorces de piqûres en milieu chloruré. Il semble toutefois que nos résultats montrent que dans la gamme de polissage envisagée les différences ne sont généralement pas importantes.

IV-1-2) Echantillons de type FeCrAl pré-oxydés à 1100°C 48h.

Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique sur les alliages FeCrAl **pré-oxydés** sont présentés sur les (figures G-2, G-4 et G-6). Les courbes montrent que d'une façon générale la corrosion par piqûre est plus faible quand la couche d'oxyde a été formée sur un substrat poli 3 ou 6 μm . Une légère augmentation du potentiel de piqûration est aussi observée ce qui témoigne d'une protection apportée par la couche d'oxyde thermique.

Il est toutefois possible de différencier le comportement des différents aciers de cette catégorie. L'alliage FeCrAl modèle montre un potentiel $E_{\text{pic}} = -50 \text{ mV}$ ($E_{\text{pic}} = 240 \text{ mV}$ pour le polissage 3 μm) assez faible comparé aux autres substrats. Les courants de corrosion sont les plus forts (5 mA/cm^2). Ces résultats tendent à montrer que le FeCrAl modèle oxydé à 1100°C pendant 48 heures ne conduit pas à la formation d'une couche d'oxyde protectrice après retour à la

température ambiante. Tout au plus un polissage initial plus fin de l'acier peut légèrement améliorer la situation.

Sur les alliages Gilphal 135 et sur le FeCrAl (Ce,La) les courants de corrosion sont plus faibles (de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $2,5\text{ mA}/\text{cm}^2$) et les potentiels de piqûration sont plus élevés $E_{\text{pic}} = 500\text{ mV}$.

Pour les polissages 800 et 1200 des fissures sont généralement présentes dans la couche d'alumine ce qui conduit à des courant de corrosion élevés. Par contre, le résultat obtenu sur le FeCrAl (Ce,La) poli $6\mu\text{m}$ montre un courant résiduel de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ qui traduit la présence d'une **couche d'alumine exempte de fissures et de décollements**.

Si les résultats obtenus sur l'acier modèle montrent que la couche d'oxyde n'est pas protectrice, ceux obtenus avec les alliages Gilphal 135 et FeCrAl (Ce,La) sont en bon accord avec ceux d'autres auteurs. Pérez et De Aza ont effectué des études sur la formation des couches d'alumine thermiques sur les alliages de type FeCrAl en vue d'une utilisation en tant qu'implants chirurgicaux [Pérez 2001] [De Aza 2002]. Il montre effectivement que la couche d'oxyde ne doit présenter ni nodules ni irrégularités. Par contre, une couche d'alumine présente une très **bonne bio-compatibilité** dans un environnement physiologique. Les métaux, tels que le chrome, sont connus pour être toxiques et ne doivent pas passer en solution lors des phénomènes de corrosion dans le corps humain. Dans notre étude les courants de corrosion de l'ordre de $3\text{ à }5\text{ mA}/\text{cm}^2$ traduisent une mise en solution de cet élément. Ces auteurs montrent aussi que les **alliages** qui possèdent des **grains fins** conduisent à la formation des grains fins dans la couche d'oxyde. Les effets du polissage observés sont en bon accord avec la littérature.

Il semble aussi que les couches les plus protectrices se forment aux **températures les plus basses**. Les joints de grains sont alors plus nombreux dans la couche. Une couche d'alumine plus protectrice se forme pour des durées d'exposition à haute température plus courtes en dépit d'une composition plus faible en chrome et en aluminium. Nos résultats actuels ne permettent pas de confirmer ces observations dans la mesure où nous avons choisi de tester les échantillons pré-oxydés uniquement à 1100°C . Le choix de cette température a toutefois été guidé par l'étude en oxydation haute température et la sélection de couche à priori fines et adhérentes sachant que le retour à la température ambiante peu conduire à des dommages dans la couche d'oxyde.

Strehl montre en effet que les contraintes résiduelles, présentes dans la couche d'oxyde, apportent une meilleure adaptation aux contraintes de déformation et repousse les limites de résistance à la fatigue [Strehl 2006]. De telles contraintes résiduelles peuvent aussi être bénéfiques face aux phénomènes d'usure dans le cas des surfaces de contact des articulations. Ces auteurs montrent aussi que la rugosité de la surface suit une loi parabolique parallèlement à la croissance de la couche d'oxyde. En ce qui concerne la rugosité, la valeur maximum permise de 50 nm pour une surface d'articulation est atteinte avant une heure d'exposition à haute température. Garcia-Alonso a mené des études sur l'alliage MA 956. Les tests de corrosion électrochimique montrent que les couches formées à haute température ont de bonnes propriétés protectrices [Garcia-Alonso 2001]. Il n'observe pas de décollement de couche en dépit des contraintes de compression élevées issues de la croissance de la couche et des contraintes thermiques induites lors du refroidissement. Sur ce type d'alliage, Ruiz indique qu'une oxydation de 100 h à 1000°C est le meilleur moyen de former une couche compacte, adhérente, d'alumine alpha ne contenant pas de défauts et suffisamment épaisse pour assurer une bonne protection dans des milieux biologiques [Ruiz 1999].

Il semble donc que sur ce type d'alliage la situation soit un peu plus complexe que ne veut bien le laisser croire la littérature. L'état de surface joue un rôle relativement important sur la protection contre la corrosion par piquûre même (et surtout) après une pré-oxydation de l'alliage. Se pose aussi la question de la reproductibilité des résultats dans le cas des échantillons pré-oxydés. Si la pré-oxydation conduit à une couche d'oxyde systématiquement fissurée, les résultats sont reproductibles et montrent une corrosion importante. Dans le cas des couches plus protectrices formées sur les alliages Gilphal 135 les résultats se montrent plus variables (figure G-9 et G-10). Si la couche est exempte de défauts les densités de courant sont très faibles. Si la moindre fissure est présente, le courant de corrosion est 10 à 20 fois supérieur à celui des couches indemnes. **Ceci permet donc d'avoir à notre disposition une méthode électrochimique qui permette de détecter la présence des micro-fissures dans une couche d'oxyde thermique.**

IV-2) Corrosion Aqueuse de l'acier AISI 316L

IV-2-1) Echantillons de 316L non oxydés

Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique sur l'acier 316L **non oxydé** montrent que le polissage a peu d'influence sur la corrosion par piquûre de la surface de l'acier (figures G-7). Tous les courants de corrosion ont des valeurs de 1 à 4 milliampères par cm^2 . Seul, le polissage 6 μm du 316L permet d'observer un courant de corrosion un peu plus faible. Les courbes montrent aussi que les potentiels E_{pic} restent très semblables d'un essai à l'autre ce qui traduit qu'il n'y a pas de protection particulière contre la corrosion par piquûres due à l'effet du polissage seul. La corrosion par piquûre est sensible à la présence des défauts de surface qui sont des amorces de piquûres en milieu chloruré. Dans la gamme de polissage envisagée les différences de comportement ne sont pas très importantes.

IV-2-2) Echantillons d'acier AISI 316L pré-oxydé à 800°C, 48h.

Les résultats, obtenus en voltamétrie cyclique sur l'acier AISI 316L **pré-oxydé**, sont présentés sur la figure G-8. Les courbes montrent que d'une façon générale la corrosion par piquûre est plus faible quand la couche d'oxyde a été formée sur un substrat poli 3 et 6 μm . Il n'y a pas d'augmentation du potentiel de piquûration par rapport au 316L non oxydé. La **protection** apportée par la couche d'oxyde thermique semble être assez **bonne avec les polissages les plus fins**. Ces résultats semblent être en accord avec la littérature où il apparaît que le **316L montre de meilleures propriétés que l'acier AISI 304 grâce à la présence du molybdène** [Kwon 2002]. Cet acier est d'ailleurs très utilisé pour la réalisation d'implants coronaires (stents) et divers biomatériaux [Bordji 1996]. Certains examens « in vivo » des phénomènes de corrosion sur les « stents » ont même été réalisés par le retrait de ces implants du corps de certains patients après 10, 13, 22 et 30 années [Tomizawa 2006]. Plus la durée dans le corps humain a été longue, plus les crevasses observées étaient profondes et nombreuses. Comme l'a montré des essais sur les souris [Pereira 1999], les produits de corrosion observés après 30 ans sont constitués de phosphate de calcium. Les ions métalliques, issus de la corrosion, dispersés dans le corps humain, ne semblent pas avoir montré d'effets toxiques. Il semble toutefois que les conditions d'oxydation que nous avons choisies soient un peu trop oxydantes pour apporter

systématiquement une bonne protection. D'autres auteurs suggèrent qu'un traitement de passivation soit appliqué afin d'améliorer la tenue des implants médicaux [Shih 2004]. Toutefois, les résultats obtenus montrent que ce traitement de surface n'améliore pas la résistance à la corrosion de façon satisfaisante sauf dans le cas d'une oxydation donnant un oxyde amorphe. Cette amélioration est attribuée au remplacement de la couche naturelle formée à l'air libre par une couche composée de grains nanométriques avec une concentration plus élevée en chrome et en oxygène [Shih 2004]. Une couche d'oxyde formée à 450°C pendant 15 minutes sous air (afin d'éviter la formation de carbures $M_{23}C_6$), contient alors de l'oxyde de fer Fe_3O_4 [Shih 2004] mais celui-ci n'est pas réputé protecteur. Il apparaît aussi que **l'état de surface influence beaucoup la résistance à la corrosion par piqûre**. Le polissage électrochimique donne la meilleure résistance à la corrosion par crevasses alors qu'une surface écaillée montre une bonne résistance à la corrosion par piqûres [Beddoes 1999]. Si les polissages que nous avons utilisés conduisent à un écaillage superficiel, il semble tout de même que les grades les plus fins sont plus adaptés à une protection du matériau. D'autres études ont été effectuées sur la corrosion par piqûre du 316L [Singh 2005] [Carboni 2002]. Un traitement de surface par faisceau laser du 316L permet d'abaisser le courant de corrosion à moins de $2.8 \mu A/cm^2$ et le potentiel de piqûration peut être augmenté jusqu'à plus de 344 mV/ECS. De plus, les phénomènes d'usure sont réduits de façon significative. Il semblerait que l'amélioration de la résistance du 316L à la corrosion localisée soit due à la re-dissolution des inclusions sous l'effet du traitement laser. Ce type de traitement de surface semble être une voie prometteuse mais technologiquement plus lourde qu'un simple traitement thermique.

V) Conclusions :

- 1) Les échantillons de FeCrAl ou AISI 316L **non oxydés** sont peu protégés contre la corrosion aqueuse. Ils montrent des résultats assez reproductibles et des courants de corrosion relativement élevés.
- 2) Sur les échantillons FeCrAl ou AISI 316L **pré-oxydés**, le polissage le plus fin (6 μm et 3 μm) est généralement celui qui apporte la meilleure protection contre la corrosion par piquûre.
- 3) Seul le FeCrAl modèle ne permet pas d'obtenir de couches d'oxyde protectrices contre la corrosion par piquûre dans les conditions de l'étude.
- 4) C'est l'alliage FeCrAl (Ce,La) pré-oxydé à 1100°C qui montrent le meilleur comportement en corrosion aqueuse.
- 5) Les échantillons pré-oxydés dans les mêmes conditions (même acier, même température, même polissage) montrent parfois des courants de corrosion variant de 100 milliampères/cm² à quelques micro-ampères/cm².
- 6) Ce manque de reproductibilité est en fait un résultat très intéressant dans la mesure où des échantillons, supposés identiques, peuvent montrer une très bonne protection contre la corrosion par piquûres alors que d'autres seront sujets à ce type de corrosion en fonction de la qualité de la couche thermique protectrice.
- 7) Le test de corrosion par piquûre apparaît donc comme une excellente **méthode de détection de fissures** dans des couches d'oxyde thermiques qui apparemment n'ont subi aucun décollement observable lors du retour à la température ambiante après l'oxydation à haute température.
- 8) L'idée que les éléments métalliques pré-oxydés des prothèses doivent avoir une surface rugueuse qui permette une bonne colonisation des tissus osseux environnants n'est pas toujours compatible avec la formation d'une couche d'oxyde thermique adhérente et non fissurée.
- 9) Sur l'acier AISI 316L pré-oxydé, la protection apportée par la couche d'oxyde thermique semble être assez bonne avec les polissages les plus fins.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

FeCrAl

Une oxydation entre 1100 et 1300°C conduit à la formation de l'alumine α . Ceci permet d'éviter la **transition de phase** des alumines γ , δ et θ en alumine α . On évite ainsi la formation de **fissures** dans la couche, liées aux transitions de phases, qui pourraient être le siège de piqûres en corrosion aqueuse.

Nos résultats montrent que la présence de **lanthane** dans la composition initiale d'un alliage a des effets **particulièrement bénéfiques** sur l'oxydation jusqu'à 1300°C.

L'adhérence de la couche d'oxyde est nettement améliorée sur les alliages FeCrAl-Ce,La ; FeCrAl-La et sur le Gilphal grâce à la présence des éléments réactifs.

L'action du **lanthane** peut être décrite dans cadre du modèle de **ségrégation dynamique** dans la couche d'alumine avec un blocage de la diffusion cationique externe. Ceci conduit à des structures colonnaires et des couches adhérentes.

Le **rôle du magnésium** sur les propriétés de diffusion de la couche d'alumine ne peut pas s'apparenter à un phénomène de **ségrégation dynamique**, cet élément diffuse trop vite en direction de l'interface externe.

On peut souligner ici que le **caractère poreux de la surface** lié à la présence de MgAl_2O_4 à l'interface externe **peut être recherché** dans le cas d'implants chirurgicaux demandant une surface rugueuse favorisant la colonisation des tissus osseux.

La **présence de chrome** dans les couches d'oxyde formées sur le **Gilphal** est liée au zirconium qui bloque en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation.

Le **zirconium** contenu dans le Gilphal peut bloquer en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation. Par contre, la **bonne adhérence** de l'alumine est liée à la présence des grains de zircone, qui favorisent la formation de **pics d'ancrage** à l'interface interne.

La présence simultanée du cérium et du lanthane (mischmétal) dans l'alliage **FeCrAl-(Ce,La)** conduit à une croissance **colonnaire et une bonne adhérence** grâce à un processus de **diffusion unique d'oxygène**.

En présence d'un **dépôt sol-gel**, les phénomènes de **diffusion dans la couche d'alumine** sont certainement **mixtes** étant donné la structure convoluée des couches et la présence des grains équiaxes dans toutes l'épaisseur de la couche.

Les dépôts sol-gel de cérium et de lanthane, **recuits sous argon, n'améliorent pas l'adhérence** des couches en condition cyclique. Ceci est dû au phénomène de **surdopage** qui conduit à la localisation des éléments à l'interface externe et non à l'interface interne de la couche d'oxyde. Ceci peut être aussi dû au peu d'adhérence du dépôt sur la surface.

L'ensemble des résultats nous conduit à penser qu'une pré-oxydation à 1100°C des alliages FeCrAl-La, FeCrAl-Ce,La et Gilphal, doit pouvoir conduire à une **bonne protection contre la corrosion aqueuse**.

AISI 316L

Il ressort donc de cette étude que le molybdène (2%) joue un rôle similaire à celui du silicium. Ajouté au silicium dans l'acier, il permet d'**aller au-delà des teneurs normalement permises pour le silicium** seul dans un acier (1%). Ceci conduit à des effets beaucoup plus protecteurs que ceux rencontrés avec le silicium seul qui est généralement présent avec des teneurs limitées pour ne pas rencontrer des effets néfastes. La teneur habituelle est d'environ 0,50 % de Si sur un AISI 304 ou un 316L.

Le molybdène permet de **bloquer la diffusion externe du fer**. La couche d'oxyde est alors composée de Cr_2O_3 près de l'interface interne et de $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ à l'interface externe.

Le molybdène améliore l'adhérence de la couche aux températures les plus élevées en favorisant la formation de **plots d'ancrage** par oxydation interne de l'acier.

A des températures inférieures à 800°C (700°C) la couche de chromine n'est pas continue et renferme du chromite de manganèse et probablement **des oxydes contenant du fer**. Le caractère protecteur est potentiellement moins bon.

Aux températures supérieures à 800°C (900 et 1000°C) la **couche de chromine** est **continue** et **adhérente** en condition cyclique mais les **phénomènes d'oxydation interne** sont relativement importants.

De cette étude il ressort que la température de **800°C** semble la mieux **adaptée à la constitution d'une couche d'oxyde protectrice en milieu aqueux**.

Corrosion aqueuse

Les échantillons de FeCrAl ou AISI 316L **non oxydés** sont peu protégés contre la corrosion aqueuse. Ils montrent des résultats assez reproductibles et des courants de corrosion relativement élevés.

Sur les échantillons FeCrAl ou AISI 316L **pré-oxydés**, le polissage le plus fin (6 μm et 3 μm) est généralement celui qui apporte la meilleure protection contre la corrosion par piqûre.

Seul le FeCrAl modèle **ne permet pas** d'obtenir de couches d'oxyde protectrices contre la corrosion par piqûre dans les conditions de l'étude.

C'est l'alliage FeCrAl (Ce,La) pré-oxydé à 1100°C qui montrent le meilleur comportement en corrosion aqueuse.

Sur l'acier AISI 316L pré-oxydé à 800°C, la protection apportée par la couche d'oxyde thermique semble être assez bonne avec les polissages les plus fins.

Les échantillons pré-oxydés dans les mêmes conditions (même acier, même température, même polissage) montrent parfois des courants de corrosion variant de 100 milliampères/cm² à quelques micro-ampères/cm².

Ce manque de reproductibilité est en fait un résultat très intéressant dans la mesure où des échantillons, supposés identiques peuvent montrer une très bonne protection contre la corrosion par piqûres alors que d'autres seront sujets à ce type de corrosion en fonction de la qualité de la couche thermique protectrice.

Le test de corrosion par piqûre apparaît donc comme une excellente **méthode de détection de fissures** dans des couches d'oxyde thermiques **qui apparemment n'ont subi aucun décollement** observable lors du retour à la température ambiante après l'oxydation à haute température.

L'idée que les éléments métalliques des prothèses doivent avoir une **surface rugueuse** qui permette une bonne colonisation des tissus osseux environnants n'est **pas** toujours **compatible** avec la formation **d'une couche d'oxyde** thermique adhérente et **non fissurée**.

Perspectives

Perspectives

Cette étude a donc ouvert un certain nombre de perspectives intéressantes en oxydation à haute température comme en corrosion aqueuse.

En oxydation à haute température, afin de mieux localiser les éléments actifs il faudra effectuer des analyses par microscopie électronique à transmission (MET). Pour une meilleure compréhension de leur influence sur le mode de diffusion, il faudra procéder à des marquages isotopiques à l'oxygène ^{18}O associés à des analyses SIMS du profil de concentration des éléments dans la couche d'oxyde.

Afin de pouvoir identifier l'effet, propre du cérium en tant qu'élément d'alliage, il serait intéressant d'étudier un alliage FeCrAl avec seulement 300 ppm de cérium dans la masse. Les travaux ont montré qu'il faudra également améliorer les méthodes de dépôts sol gel avec recuit afin d'éviter les phénomènes de surdopage. Il faudra faire en sorte que les éléments réactifs puissent se situer à l'interface interne de la couche d'oxyde au début, du processus d'oxydation.

En corrosion aqueuse, il serait intéressant d'étudier l'influence de la durée de pré-oxydation sur les qualités protectrices de la couche d'oxyde.

Nous envisageons de diminuer la vitesse du balayage des potentiels pour mieux définir les potentiels de piqûration. Une étude statistique de la reproductibilité des résultats sera réalisée. Il est aussi envisagé de mieux définir les potentiels de corrosion et les courants sur le palier de passivation par le tracé des courbes $\log|i| = f(E)$.

Références Bibliographiques

Références Bibilographiques

A)

- F.J. Ager, M.A. Respaldiza, A. Paul, J.A. Odriozola, M.F. da Silva, J.C. Soares, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B136-138 (1998) 1045-1051.
- G. Aguilar, J.P. Larpin, J.C. Colson, *Mémoires et Etudes Scientifiques-Revue de métallurgie*, (1992) 447-458.
- I.M. Allam, D.P. Whittle, J. Stringer, *Oxidation of Metals*, 12, 1, (1978) 35-66.
- A.I. Almarshad, D. Jamal, *Journal of Applied Electrochemistry* 34, (2004) 67-70.
- A. Andoh, S. Taniguchi, T. Shibata, *Oxidation of Metals* 46, (1996) 481.
- J. E. Antill, K.A. Peakall, *Journal of Iron and Steel Institute*, 225, (1967) 1136.
- L. Antoni, J.M. Herbelin, *European Federation of Corrosion Publications*, M. Schütze, W.J. Quadackers Eds, (1999) 187-197.
- F. Armand, J.H. Davidson, Les aciers inoxydables, P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger (Eds), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1990.

B)

- A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, M. E. Rabanal, and J. M. Torralba, *Oxidation of Metals*, 59, 3/4, (2003) 373-393.
- S.N. Basu, G.J. Yurek, *Oxidation of Metals*, 36, 3-4 (1991) 281-315.
- J. Beddoes, K. Bucci, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10, (1999) 389-394.
- J. Bénard, *L'oxydation des métaux – tome II* : Monographies, Eds. Gauthier-Villard, Paris, (1964).
- G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz, *Oxidation of Metals*, 33, 3-4, (1990) 191-235.
- G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz, *Oxidation of Metals*, 33, 3-4, (1990) 237-264.
- M.J. Bennett, B.A. Bellamy, C.F. Knights, N. Meadows, N.J. Eyre, *Material Science Engineering*, 69, 2, (1985) 359-373.
- C. Berthier, J.M. Lameille, M. Lenglet, D. Abida, J. Lopitiaux, E. Beucher, *Materials Science Forum*, 251-254, (1996) 89-95.
- D.J. Blackwood, *Corrosion Reviews*, 21, 2-3, (2003) 97-124.
- K. Bordji, J.Y. Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, J.P. Delagoutte, P. Netter, *Biomaterials*, 17, (1996) 491-500.

H. Buscail, J.P. Larpin, **Oxidation of Metals**, 43, 3/4 (1995), 237-261.

H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour **J. Chim. Phys.** 94, (1997) 553-568.

H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour J.P. Larpin, **Oxidation of Metals**, 47, 5/6, (1997) 445-464 .

C)

M.J. Capitan, S. Lefebvre, J.P. Dallas, J.L. Pastol, **Surface and Coatings Technology**, 100-101, 1-3 (1998) 202-207.

M.J. Capitan, A. Paul, J.L. Pastol, J.A. Odriozola, **Oxidation of Metals**, 52, 5-6 (1999) 447-462.

C. Carboni, P. Peyre , G. Beranger, C. Lemaitre, **Journal of Materials Science** 37, (2002) 3715 – 3723.

Maria do Carmo Pereira ; Maria de Lourdes Pereira and Joao Paulo Sousa, **BioMetals** 12, (1999) 275–280.

J.H. Chen, P.M. Rogers, J.A. Little, **Oxidation of Metals**, 47 (1997) 381-407.

S. Chevalier, Thèse de Doctorat, Dijon, 1998.

S. Chevalier K. Przybylski G. Borchardt J.P. Larpin, **Materials Science Forum**, 461-464 (2004) 53-60.

S. Chevalier ,C. Issartel, R. Cueff, H. Buscail , G. Strehl, G. Borchardt, **Materials and Corrosion**, 2006, 57, 6, 476-483.

S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, J.C. Colson, **Oxidation of Metals**, 47, 1-2, (1997) 53-67.

S. Chevalier, *Traitement de Surface et Nouveaux Matériaux*, **Editions Universitaires de Dijon**, collection Science , DIJON (2007).

T.C. Chou, T.G. Nieh, **Scripta Metall. Mater.**, 26 (1992) 19-27.

T.C. Chou, T.G. Nieh, **Scripta Metall. Mater.**, 27 (1992) 1637-1650.

T.C. Chou, T.G. Nieh, **J. Mater. Res**, 8 (1993) 1605-1624.

R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C.Issartel, and S. El Messki, **Surface Modification Technologies XVIII** Edited by T.S. Sudarshan, M. Jeandin, and J.J. Stiglich ASM International, Materials Park, Ohio and IOM Communications Ltd., UK, (2006) 99-106

R. Cueff, H. Buscail, E. caudron, C. Issartel, F. Riffard, **Annales Chimie Science Matériaux**, 28, 1, (2003) 207-214.

R. Cueff , , H. Buscail , E. Caudron , F. Riffard , C. Issartel and S. El Messki, **Applied Surface Science**, 229, (2004) 233-241.

A. Czyrska-Filemonowicz and B. Dubiel, **Journal of Materials Processing Technology**, 64, 1-3, (1997), 53-64.

D)

A.H. De Aza J. Chevalier G. Fantozzi M. Schehl R. Torrecillas, **Biomaterials**, 23, (2002) 937- 945.

A. Dimiaty, H. J. Penkalla, P. Untoro, D. Naumenko, W. J. Quadackers, J. Mayer, **Zeitschrift für Metallkunde**, 94, 3, (2003) , 180 – 187.

R.N. Durham, B. Gleeson, D.J. Young, **Oxidation of Metals**, 50, 1-2 (1998) 139-165.

E)

J.W. Elmer, J. Wong, T. Ressler, **Scripta Materialia**, 43, 8 (2000) 751-757.

W. Engel, H. Fietzek, M. Herrmann and V. Kolarik, **Journal de Physique IV France**, 10, (2000), 497-504.

J. Engkvist, U. Bexell, T.M. Grehk, M. Olsson, **Applied Surface Science**, 231–232 (2004) 850–853.

H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, **Oxidation of Metals**, 19, 1-2 (1983) 1-18.

F)

J.M. Francis, J.A. Jutsen, **Corrosion Science**, 8, (1968) 445.

G)

M.C. Garcia-Alonso J.L. Gonzalez-Carrasco, P. Perez, V.A.C. Haanappel M.L. Escudero J. Chao, M.F. Stroosnijder, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine** 12, (2001), 589-596.

H.J. Grabke, M.W. Brumm, B. Wagemann, **Materials and Corrosion**, 47, (1996) 675- 682.

I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, W.J. Quadackers, **Materials and Corrosion**, 51, (2000) 224-235.

H)

V.A.C. Haanappel, T. Fransen, B. Geerdink, P.J. Gellings, **Oxidation of Metals**, 30, 3-4 (1988) 201-208.

H. Hindam, D.P. Whittle, **Oxidation of Metals**, 18, 5-6, (1982) 245-284.

N. Hiramatsu and F. H. Stott, **Oxidation of Metals**, 51, 5/6, (1999) 479-494.

P.Y. Hou, X.F. Zhang, R.M. Cannon, **Scripta Materialia** 50, (2004) 45–49.

P.Y. Hou, J. Stringer, **Journal de Physique IV**, C9, 3, (1993) 231-240.

A. M. Huntz, C. Liu, M. Kornmeier, J. L. Lebrun, **Corrosion Science**, 35, 5-8, (1993) 989-997

A.M. Huntz, **Material Science and Engineering**, A201, 1-2 (1995) 211-228.

A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni, **Materials Science and Engineering A** 447, (2007) 266-276.

N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, S. Rahman, **Oxidation of Metals**, 43, 3-4, (1995) 363-378.

I)

J. E. Indacochea, J. L. Smith, K. R. Litko, E. J. Karell, and A. G. Raraz, **Oxidation of Metals**, 55, 1/2, (2001) 1-16.

K. Ishii, T. Kawasaki, **J. Japan Inst. Metals**, 56, 7, (1992) 854-862.

K. Ishii et S. Taniguchi, **Oxidation of Metals**, 54, 5/6, (2000), 491-508.

J)

Y.P. Jacob, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Fielitz, G. Borchardt, **Corrosion Science**, 44, (2002), 2027-2039.

J. Jedlinski, **Oxidation of Metals**, 39, 1-2 (1993) 55-60.

L. Johnson , D. Parsons , J. Manzerova , D. L. Perry , D. Koury , B. Hosterman , J. W. Farley, **Journal of Nuclear Materials**, 328 (2004) 88-96.

K)

S-G. Kim, Ming-Zhi Hong, Sung Pil Yoon, Jonghee Han, Suk Woo Nam, Tae Hoon Lim et Seong-Ahn Hong, **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 28, (2003) 297-306.

J. Klöwer, **Materials and Corrosion** 51, (2000) 373-385.

P. Kofstad, **High Temperature Corrosion**, Elsevier Applied Science, London, 1988.

V. Kolarik, A. Kolb-Telieps, H. Hattendorf, Maria del Mar Juez-Lorenzo, H. Fietzek R. Hojda, **Material aspects in automotive catalytic converters** : International conference, Munich, (2001) 117-125.

L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S.P. Garg, **Oxidation of Metals**, 45, 1-2 (1996) 221-244.

O.H. Kwon, Seung-Ho Ahn, Jung-Gu Kim, Jeon-Geon Han, **Journal of Materials Science Letters** 21, (2002) 41- 44.

L)

M. Landkof, A.V. Levy, D.H. Boone, R. Gray, E. Yaniv, **Corrosion Science**, 41, (1985) 344-357.

Y.Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiroopoulos, **Intermetallics**, 9, (2001) 125-138.

Z. Liu, W. Wei, Y. He, **Oxidation of Metals**, 53, 3-4, (2000) 341-350.

R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, **Oxidation of Metals**, 37, 1-2, (1992) 81-93.

B. Lutsman, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, 188 (1950) 995.

M)

M.I. Manning, **Deutsche Gesellschaft für Metallkunde**, West Germany, Adenaueralee 21, D-6370 Oberrursel, 1 (1983) 283-297.

J.E. McDonald, J.E. Eberhart, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, 233 (1965) 512.

G.H. Meier, **Oxidation of Intermetallics**, 12, (2004) 779-786.

K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, **Materials Science and Engineering**, A247, 1-2 (1998) 248-262.

K. Messaoudi, **Thèse de doctorat**, Paris Orsay, (1997).

C. Mennicke M.- Y. HE D.R. Clarke J.S. Smith, **Acta materialia** 48, (2000) 2941-2949.

N)

H. Nagai, **Materials Science Forum**, 43 (1989) 75-130.

J. Namkung, M. C. Kim and W. W. Park, **Journal of Materials Processing Technology**, 115, 3, (2001), 391-395.

P)

A. Paul, J.A. Odriozola, M.A. San Miguel, J. Fernandez Sanz, L.J. Alvarez, **Acta Materialia**, 48, 11, (2000) 2951-2958.

[Paúl (2001b)] : A. Paúl, S. Elmrabet, L.C. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, J.A. Odriozola, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 181 (2001) 394-398.)

J.L. Pandey, S. Prakash, M.L. Mehta, **Journal of the less-Common Metals**, 159, (1990) 23-34.

N. Petigny, P. Barberis, C. Lemaignan, Ch.Valot, M. Lallemand, **Journal of Nuclear Materials**, 280, (2000) 318-330 .

F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, **Surface and Coatings Technology**, 120-121 (1999) 442-447.

F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, G. Arnaud, P. Merino, **Surface and Coatings Technology**, 126, 2-3 (2000) 116-122.

P. Pérez V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, **Surface and Coating Technology**, 139, (2001) 207-215.

H. Pfeiffer, **Werkstoffe und Korrosion**, 8, (1957) 574.

B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, **Oxidation of Metals**, 39, 3-4, (1993) 167-195.

B.A. Pint, A.J. Garratt-Reed, L.W. Hobbs, **Materials at high temperatures**, 13, 1, (1995) 3-15.

R. Prescott, M.J. Graham, **Oxidation of Metals**, 38, 1-2, (1992) 73-87.

K. Przybylski, G.J. Yurek, **Material Science Forum**, 43, (1989) 1-74.

Q)

W.J. Quadackers J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt, H. Nickel, **Applied surface Science**, 47, (1991) 261-272

R)

T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D.P. Leta, **Oxidation of Metals**, 29, 5-6 (1988) 445-472.

T.N. Rhys-Jones, H.J. Grabke, H. Kudielka, **Corrosion Science**, 27, 1, (1987) 49-73.

F. Riffard, **Thèse de doctorat**, Clermont Ferrand II, (2001).

S. Roure, F. Czerwinski, A. Petric, **Oxidation of Metals**, 42, 1-2 (1994) 75-102.

G. Rondelli B. Vicenti A. Cigada, **British Corrosion Journal**, 32, 3, (1997) 193-196.

J. Ruiz, M. L. Escudero, H. Canahua, M. C. Garda-Alonso, **J. Biomed. Mater. Res.**, 46, (1999) 179-185.

S)

S. Seal, S.K. Bose, S.K. Roy, **Oxidation of Metals**, 41, 1-2 (1994) 139-178.

Chun-Che Shih, Chun-Ming Shih, Yea-Yang Su, Lin Hui Julie Su, Mau-Song Chang, Shing-Jong Lin, **Corrosion Science**, 46, (2004) 427-441.

Raghuvir Singh, Narendra B. Dahotre, **Journal of Materials Science**, 40, (2005) 5619-5626.

A.V.C. Sobral, M.P. Hierro F.J. Pérez W. Rizstow Jr., C.V. Franco, **Materials and Corrosion** 51, (2000) 791-796.

F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, **Oxidation of Metals**, 44, 1-2 (1995) 113-145.

A. Strawbridge, P.Y. Hou, **Materials at High Temperature**, 12, 2-3, (1994) 177-181.

G. Strehl, J.L. González-Carrasco, J.L. Peris, M.A. Montealegre, S. García, C. Atienza, G. Borchardt, **Surface & Coatings Technology**, 201 (2006) 148-156.

J. Stringer, **Material Science Engineering**, A120 (1989) 129-137.

J. Stringer, **Met. Rev.**, 11 (1966) 113.

S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, **Applied Surface Science**, 103 (1996) 495-502.

S. Suzuki, Eiichiro Matsubara, Takuya Komatsu, Yoshinori Okamoto, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Horoyuki Konishi, Junichiro Mizuki, Yoshio Waseda, **Corrosion Science** 49 (2007) 1081-1096

T)

Y. Tomizawa, T. Hanawa, D. Kuroda, H. Nishida, M. Endo, **J. Artif. Organs**, 9, (2006) 61-66.

P. Tomaszewicz, G.R. Wallwork, **Rev. High Temp. Mater.**, 4 (1978) 75-105.

V.K. Tolpygo D.R. Clarke, **Materials Science and Engineering** A278 (2000) 151-161.

S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, **Material Science Engineering**, A212 (1996) 6-13.

M. Turker, T.A. Hughes, **Oxidation of Metals**, 44, 5/6, (1995) 505-525.

W)

F.B. Waanders, S.W. Vorster, A. Engelbrecht, **Scripta Materialia**, 42, 10 (2000) 997-1000.

C. Wagner, **Journal of the Electrochemical Society**, 99, 10, (1952) 369-380.

I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P. V. T. Scheers and J. H. Potgieter, **Materials Science and Engineering A**, 241, 1-2, (1998), 264-276.

G.C. Wood, F.H. Stott, **Nace-6, High Temperature Corrosion** eds. R.A. Rapp (1981) 227-250.

G. Wright, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, **Oxidation of Metals**, 55, (2001), 333.

Y)

K. Yanagihara, K. Przybylski, T. Mauryama, **Oxidation of Metals** 47, (1997) 277-293

E.W.A. Young, J.H.W. De Wit, **Oxidation of Metals**, 25, 1/2 (1986) 351-361.

Z)

Z.G. Zhang, F. Gesmundo, P.Y. Hou, Y. Niu, **Corrosion Science**, 48, (2006) 741-765.

Hui Zhao, Jan Van Humbeeck, Jürgen Sohler, Ivan De Scheerder, **Journal of Materials Science : Materials in Medicine**, 13, (2002) 911-916.

RESUME

Ce travail a permis de mettre en évidence le rôle des éléments actifs tels que le lanthane, le zirconium et le magnésium lors de l'oxydation à haute température des alliages FeCrAl. Le rôle du molybdène a été étudié lors de l'oxydation de l'acier AISI 316L. Le lanthane, présent dans la composition initiale d'un alliage, a des effets particulièrement bénéfiques sur l'oxydation jusqu'à 1300°C. Sa localisation permet de penser que son action peut être décrite dans le cadre du modèle de ségrégation dynamique en bloquant la diffusion cationique externe aux joints de grains. L'effet du magnésium ne peut pas s'apparenter au phénomène de ségrégation dynamique car il diffuse trop rapidement en direction de la surface externe de la couche d'alumine pour former le spinelle $MgAl_2O_4$. Cet oxyde induit la formation des porosités en surface, ce qui peut être recherché dans le cas d'implants chirurgicaux demandant une colonisation par le tissu osseux adjacent. Le zirconium bloque en partie la diffusion de l'aluminium au début de l'oxydation ce qui conduit à une couche d'oxyde plus riche en chrome et des vitesses d'oxydation plus grandes. Par contre la présence de zircon favorise la formation des plots d'ancrage qui favorisent l'adhérence de la couche d'oxyde sur le métal. Dans le cas de l'acier AISI 316L, le molybdène précipite aux joints de grains du métal ainsi qu'à l'interface interne de la couche d'oxyde pour former un oxyde mixte $NiMoO_4$ et bloquer la diffusion externe du fer. Il améliore l'adhérence de la couche aux températures les plus élevées en favorisant la formation des plots d'ancrage par oxydation interne de l'acier.

En corrosion aqueuse, les échantillons de FeCrAl ou de AISI 316L pré-oxydés montrent le meilleur comportement avec le polissage le plus fin. Une pré-oxydation à 1100°C pour les FeCrAl et à 800°C pour le AISI 316L sont les températures les mieux adaptées à constitution d'une couche d'oxyde protectrice contre la corrosion par piquûre.

TITLE and ABSTRACT : Study of the oxidation mechanism of FeCrAl alloys and AISI 316L steel at high temperatures (700-1300°C). The influence of the introduction mode of Lanthanum and Cerium. Protection against aqueous corrosion by thermally formed oxides layers.

This work highlights the role of the reactive elements such as lanthanum, zirconium and magnesium during oxidation of FeCrAl alloys at high temperature. The role of molybdenum was studied during the oxidation of an AISI 316L steel. The lanthanum, present in the initial composition of the alloy, has a beneficial effect on the oxidation behaviour until 1300°C. Its location allows us to think that its action can be described within the framework of the model of dynamic segregation by blocking the cation external diffusion along grain boundaries. The effect of magnesium cannot be described in terms of dynamic segregation because it diffuses too fast towards the external alumina interface to form the spinel phase $MgAl_2O_4$. This oxide leads to the formation of surface porosities, which can be useful in the case of surgical implants asking for colonization by the neighbouring bone tissue. The zirconium blocks partially the diffusion of aluminium at the beginning of oxidation. Then, the oxide becomes richer in chromium and the oxidation rate is increased. On the other hand, the presence of zirconium favours the formation of pegs, which improves the scale adherence on the metal. In the case of the AISI 316L steel, molybdenum-containing oxides forms along the alloy grains boundaries as well as at the internal interface. It appears that the $NiMoO_4$ mixed oxide blocks the external iron diffusion. The presence of molybdenum improves the chromia scale adherence by a pegging effect due to internal oxidation. In aqueous corrosion, the pre-oxidized samples of FeCrAl or AISI 316L show the best behaviour with the finest polishing grade. A pre-oxidation at 1100°C for FeCrAl alloys and at 800°C for AISI 316L are the best temperatures promoting a protective oxide layer against pitting corrosion.

DISCIPLINE : Chimie-Physique

MOTS CLES : acier ; oxydation à haute température ; corrosion aqueuse ; corrosion par piquûre ; éléments actifs ; cérium ; lanthane ; magnésium ; zirconium ; molybdène ; dépôt sol gel ; diffraction des rayons X in situ.

INTITULE et ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux (LVEEM - EA 3864) – 8 rue J.B. Fabre – BP 219 – 43006 LE PUY EN VELAY Cedex